

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТРОХИМЕНКО ГАННА ГРИГОРІВНА

УДК 628.162:628.3:621.359.7:504.4.054

ДИСЕРТАЦІЯ
«КОМПЛЕКСНІ МАЛОВІДХОДНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ
ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ГІДРОЕКОСИСТЕМ
(НА ПРИКЛАДІ МИКОЛАЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ)»
Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Г.Г. Трохименко

Науковий консультант: Гомеля Микола Дмитрович,
доктор технічних наук, професор

Київ - 2018

АНОТАЦІЯ

Трохименко Г.Г. Комплексні маловідходні технології захисту від забруднення гідроекосистем (на прикладі Миколаївської області). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук (доктора наук) за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека (101 – Екологія). – Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2018.

Зміст анотації

Дисертаційна робота присвячена вирішенню екологічних проблем захисту водних об'єктів на прикладі Миколаївської області від забруднення шляхом моніторингу стану водойм, створення маловідходних технологій водопідготовки та очищення води, які забезпечують раціональне використання водних ресурсів.

У першому розділі в результаті огляду літературних джерел показано, що в наш час у процесі водопідготовки та для очищення стічних вод використовуються різноманітні способи зниження концентрації забруднюючих речовин як безпосередньо, так і з варіативними комбінаціями послідовності, серед яких найбільш вживаними є застосування флокулянтів та коагулянтів, реагентне очищення, електрохімічні, фізичні та біологічні методи очищення. З коагулянтів найчастіше використовуються алюміній- та залізомісткі сполуки, з флокулянтів – синтетичні. Однак, вони мають певний ряд недоліків, які обумовлюють необхідність пошуку нових екологічно безпечних високоефективних реагентів з мінімумом енерговитрат. Особливо актуальним є використання для їхнього отримання відходів промислового виробництва. Простим та надійним методом очищення води від біогенних елементів є іонний обмін. Проте, недостатньо вивченими залишаються процеси регенерації іонітів та утилізації отриманих при цьому елюатів. Альтернативою іонному обміну та реагентній обробці

води є застосування електрохімічних методів, що дозволяють отримувати цінні продукти за допомогою відносно простих технологічних схем очищення, без використання дорогих та дефіцитних хімічних реагентів. Для зниження концентрацій органічних забрудників та для доочищення стічних вод ефективними є біотехнологічні методи, які також мають певні обмеження за фізико-хімічними умовами їхнього застосування. Отже, вибір схеми водопідготовки та водоочищення цілком залежатиме від типу, концентрації, взаємодії забруднюючих речовин та умов застосування того чи іншого методу для кожного конкретного підприємства з метою захисту поверхневих вод і доведення ступеня очищення до нормативних значень.

У другому розділі наведені відомості про об'єкти дослідження та наведено основні методики методів дослідження. У розділі надані посилання на відомі методи контролю та методики розроблених методів, зазначені прилади, які використовувались у роботі, показані методи математичної обробки експериментальних результатів.

У третьому розділі представлені результати аналізу показників забруднення гідроекосистем на основі даних моніторингових служб Миколаївської області за останні 12 років. Хоча за останні роки рівень промислового виробництва і сільського господарства Миколаївщини не зріс, забруднення р. Південний Буг, її приток та Бузького лиману у межах Миколаївської області залишається досить високим та навіть зростає. Високий рівень мінералізації води спостерігається у Бузькому лимані в районі розташування морського порту, а також перевищені норми ГДК за такими показниками, як концентрація хлоридів та сульфатів. Проведені нами альтернативні дослідження показали високий рівень хлоридів, заліза загального та ХСК у р. Інгул, р. Південний Буг та Бузькому лимані, що свідчить про забруднення як недостатньо очищеними стічними, так і дощовими водами.

У четвертому розділі визначено умови отримання коагулянтів із шламу Миколаївського глиноземного заводу і природного коагулянту *Moringa oleifera* та визначено ефективність отриманих коагулянтів при освітленні, знебарвленні,

зnezараженні модельних розчинів та природних вод. Показано, що при застосуванні алюмінату натрію, магнезиту та інших реагентів можна підвищити ефективність пом'якшення води та забезпечити її надійне очищення від сульфатів. Показано, що при використанні сильно та слабокислотних катіонітів, їх сумішей можна забезпечити глибоке пом'якшення води, а при використанні аніонітів в основній та карбонатній формі можна досягти пом'якшення води та її очищення від сульфатів і хлоридів. Розроблено нові методи синтезу сульфонатних та сульфонатнофосфінатних інгібіторів накипоутворення, визначено їх ефективність при стабілізаційній обробці води. Запропоновано нові маловідходні технологічні схеми пом'якшення та знесолення води.

У п'ятому розділі проведені дослідження з визначення вмісту та розподілу важких металів у водах Бузького лиману, встановлено характер розподілу важких металів в компонентах екосистеми лиману, включаючи водне середовище, природних суспензіях, донних відкладеннях та гідробіонтах. Визначено коефіцієнти небезпеки (шкідливості) важких металів для вод Бузького лиману, коефіцієнти накопичення елементів у водоростях, донних відкладеннях та гідробіонтах, встановлено характер міграції важких металів в екосистемі Бузького лиману та р. Інгулець. Проведено оцінку впливу евтрофікаційних процесів на забруднення Бузького лиману важкими металами. Визначено кореляційні залежності між вмістом у воді важких металів та фосфатів. Визначено роль і значення евтрофікації на забруднення важкими металами на явища замору риби у Бузькому лимані. Запропоновані шляхи модернізації механізму попередження евтрофікації водойм та зменшення вмісту важких металів у водній екосистемі. Вивчені процеси іонообмінного вилучення важких металів із води для створення технологій очищення води при організації безстічних систем водокористування на гальванічних виробництвах. Проведено оцінку ефективності катіонітів при вилученні іонів важких металів з води у широкому діапазоні їх концентрацій, визначено вплив іонів жорсткості на ефективність очищення води. Показано, що іони важких металів, їхні суміші ефективно десорбуються з іоніту при використанні розчинів сірчаної, соляної кислот та хлористого натрію. Визначе-

но умови електрохімічного відновлення важких металів з кислих та солевих розчинів. Встановлено параметри процесів вилучення металів із розчинів їхніх сумішей та умови розділення металів за рахунок регулювання кислотності розчинів. Показано, що застосування трикамерних електролізерів забезпечує ефективне відновлення катіонів важких металів із солянокислих розчинів з отриманням соляної кислоти. Визначено умови вилучення з відпрацьованих кислих регенераційних розчинів цинку та нікелю електрохімічними відновленнями при використанні двокамерних електролізерів. Розроблено принципові схеми мало-відходних технологій очищення води від іонів важких металів, які застосовуються при організації замкнених систем водокористування у гальванічних виробництвах. У шостому розділі проведені дослідження із визначення ефективності технології ефективних мікроорганізмів з використанням біопрепарату «Тамір» для очищення промислових стічних вод молокопереробного підприємства. Виявлена найбільш ефективна, як з економічного, так і екологічного боку, ступінь розведення препарату для очищення промислових стоків. Проведена серія дослідів з очищення стічних вод різних комунальних підприємств. Показано, що застосування біологічної очистки стічних вод із використанням досліджуваних препаратів найбільш доцільно при очищенні стічних вод у біологічних ставках, або на полях фільтрації, а також у аеротенках. У випадках очищення низько концентрованих стічних вод - в очисних спорудах з періодом утримання стоків на етапі біологічного очищення не менше 24 годин, а висококонцентрованих стічних вод - у відстійниках з періодом утримання стоку на етапі біологічного очищення понад 120 годин. Показана можливість використання препарату «Тамір» для доочищення стічних вод на очисних спорудах комунального підприємства при перевищенні нормативів скиду за біогенними елементами. Після застосування препарату ЕМ-технології протягом місяця спостерігалось зниження концентрації азоту амонійного, фосфору, нітритів та заліза до нормативних значень. У результаті досліджень показано, що препарат «Тамір» дозволяє поліпшити органолептичні показники якості води, такі як колір, запах та прозорість, а також хімічні показники: хімічне та біохімічне спо-

живання кисню, зменшення концентрації органічних речовин, жирів, амонійного азоту, нітратів, фосфатів, завислих речовин. На основі біотестування показано можливість використання ЕМ-технологій як активного інструмента процесу біодеградації нафтопродуктів при забрудненні водного середовища.

У цьому розділі вивчені процеси очищення води від нітратів на низько та високоосновних аніонітах у сольовій та основній формах. Показано, що селективність аніонітів за нітратами значно вища, як за хлоридами, але дещо нижча, як за сульфатами, що забезпечує ефективне вилучення нітратів з води на аніонітах в хлористій формі. Показано, що низькоосновні аніоніти ефективно сорбують фосфати в нейтральному та слабокислому середовищі і неефективні в слаболужному середовищі. Високоосновні аніоніти мають високу селективність за фосфатами, як в нейтральному, так і слаболужному середовищі. За селективністю фосфати поступаються сульфатам і нітратам і переважають хлориди. Досліджено процеси сорбції нітратів із кислих та нейтральних розчинів на низькоосновному аніоніті Dowex Marathon. Показано, що застосування аніоніту в основній формі забезпечує ефективне вилучення нітратів та фосфатів із слабокислих розчинів при високій ефективності регенерації аніоніту розчинами аміаку та карбонату амонію. Встановлено, що вилучення з води катіонів жорсткості на катіонітах у кислій формі забезпечує ефективне вилучення з води іонів амонію. Застосування для регенерації катіоніту азотної кислоти дозволяє відпрацьовані регенераційні розчини використовувати для виробництва рідких добрив. Розроблено принципові технологічні схеми маловідходних технологій очищення води від сполук азоту та фосфору, основані на використанні іонообмінних фільтрів.

Ключові слова: водоциркуляційні системи, електроліз, інгібітори корозії, іонний обмін, коагулянти, моніторинг стану гідроекосистем, регенераційні розчини, технологія із застосуванням ефективних мікроорганізмів.

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до науково-метричних баз даних

1. Gomelya N. Low-waste ion exchange technology of extraction of nitrogen compounds from water / N. Gomelya, **G. Trohymenko**, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, № 10 (81). – P. 1823. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**).
2. Gomelya N. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / N. Gomelya, V. Hrabitchenko, **A. Trokhymenko**, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 4, № 10 (82). – P. 4–9. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**).
3. Гомеля Н. Д. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции. / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий, **А. Г. Трохименко**, М. М. Шуриберко // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 2(256). – С. 169–177. (**Scopus**).
4. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste process of the water purification from phosphates / N. Gomelya, A. Petrichenko, **A. Trokhimenko**, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 3, № 10 (87). – P. 36–41. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**).
5. **Trokhymenko G.** Development of low waste technology of water purification from copper ions / G. Trokhymenko, M. Gomelya // Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No. 3. – P. 372–377. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**).
6. Gomelya N. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution / N. Gomelya, G. Trohymenko, O. Hlushko, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 1, № 10 (91) – P. 55–61. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**).
7. Магась Н. І. Оцінка сучасного антропогенного навантаження на басейн річки Південний Буг / Н. І. Магась, **А. Г. Трохименко** // Екологічна безпека. – 2013. – № 2 (16). – С. 48–52. («Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus»).

8. Магась Н. І. Оцінка ступеня екологічної небезпеки об'єктів на прикладі комунальних підприємств Миколаївської області / Н. І. Магась, **А. Г. Трохименко** // Екологічна безпека. - 2015. – Випуск 20 (2/2015). – С. 48–53. («Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus»).

9. Кельїна С. Ю. Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фотокаталізу / С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, А. С. Сухарева, **А. Г. Трохименко** // Науковий вісник НЛТУ України.: Збірник науково-технічних праць. – 2015. – Випуск 25.6. – С. 147–153. (Index Copernicus, Crossref, WorldCat).

Статті у наукових фахових виданнях

10. Шумілова О. О. Дослідження явища масового замору риби у Миколаївській області в серпні 2010 року / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2010. – № 5. – Режим доступу: <http://ev.nuos.edu.ua/article/view/25099/22521>.

11. Шумілова О. О. Оцінка ризику потрапляння інвазивних і патогенних видів у водну екосистему Дніпро-Бузького лиману шляхом перенесення судовими баластними водами / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко / Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2010. – № 2 (431). – С. 150–156.

12. Федюкіна Д. В. Дослідження ефективності використання препарату «Тамір» в процесі мікробіологічної біодеструкції нафтових вуглеводнів / Д. В. Федюкіна, Я. І. Пекарська, Г. Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2011. – № 2. – С. 147–153. – Режим доступу: evn.nuos.edu.ua/article/view/23789/21340.

13. Шумілова О. О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко / Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2012. – № 1. – С. 56–62. – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/22570/20193>.

14. Магась Н. І. Оцінка потужності водоохоронних заходів у басейні р. Південний Буг на прикладі Миколаївського району Миколаївської області / Н. І. Магась, Г. Г. Трохименко // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування – 2013. – № 2 (447). – С. 110–116.

15. Трохименко А. Г. Анализ возможности применения фитотехнологий для очистки водной системы р. Ингулец от тяжелых металлов / А. Г. Трохименко, Н. В. Цыганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2014. – № 6 – С. 128–133.

16. Трохименко Г. Г. Результаты застосування препарату «Тамір» для доочищення стічних вод комунального підприємства (м. Скадовськ) / Г. Г. Трохименко // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 243–248.

17. Трохименко Г. Г. Підвищення екологічної безпеки регіону за рахунок фіторекультивациі шламових масивів МГЗ / Г. Г. Трохименко, Ц. Р. Ященко // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – Івано-Франківськ, 2016. – № 2 (14). – С. 122–128.

18. Трохименко А. Г. Влияние шламовых массивов на окружающую среду и оценка возможности их фитомелиорации / А. Г. Трохименко, Ц.Р. Ященко, Н.И. Магась // Екологічні науки. - Київ: Вид-во Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління, 2016. – № 12. – С. 103–109.

19. Гомеля М. Д. Вплив іонів жорсткості та взаємний вплив іонів важких металів на ефективність їх сорбції на катіоніті / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, О. В. Глушко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: науково-технічний збірник. – 2017. – Вип. 28. – С. 104–112.

20. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності коагулянтів, синтезованих із відходів виробництв алюмінію, при очищенні води / М. Д. Гомеля, Т. В. Крисенко, Г. Г. Трохименко // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017. – № 4. – С. 80–84.

21. Гомеля М. Вплив іонів жорсткості на сорбцію важких металів на катіоніті / М. Гомеля, Г. Трохименко, О. Глушко // Технічні науки та технології. – 2018. – № 1 (11). – С. 214–223.

Патент на корисну модель

22. Патент на корисну модель 122541 Україна МПК⁷ C01F 7/52, C01F 7/56, C01F 7/60. Спосіб отримання коагулянту для освітлення та знебарвлення води / Гомеля М. Д., Трохименко Г. Г., Шаблій Т. О. // № 2017 08485; Заявл. 18.08.2017; Опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1.

Статті у інших наукових виданнях

23. Трохименко Г. Г. Підвищення рівня інфекційних захворювань у Миколаївській області внаслідок забруднення водного середовища / Г. Г. Трохименко // Рибне господарство України. – 2004. – № 7. – С. 218–220.

24. Трохименко Г. Г. Дослідження впливу скидів зворотних стічних вод Криворізького металургійного комбінату на стан основних компонентів біоти річки Інгулець / Г. Г. Трохименко, Н. І. Магась, Н. О. Казначеева // Рибне господарство України. – 2007. – № 5. – С. 3–15.

25. Трохименко Г. Г. Оцінка техногенного впливу і зміни мінералізації води на стан іхтіофауни річок Інгулець та Саксагань / Г. Г. Трохименко, Н. І. Магась // Рибне господарство України. – 2008. – № 4. – С. 31–35.

26. Трохименко Г. Г. Оцінка якості води основних приток річки Південний Буг у межах Миколаївської області / Г. Г. Трохименко, Н. І. Магась // Науковий вісник МДУ ім. В. О. Сухомлинського. Біологічні науки. – 2009. – Вип. 24, 4(1). – С. 209–213.

27. Федюкіна Д. В. Оцінка забруднення нафтопродуктами басейну Південного Бугу та Бузького лиману в Миколаївській області / Д. В. Федюкіна, Г. Г. Трохименко // Екологічна безпека. – 2010. – № 1 – С. 23–27.

28. Скворцова Д. В. Використання мікробіологічного препарату “Тамір” для очищення комунально-побутових стічних вод / Д. В. Скворцова, Г. Г. Трохименко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: біологія, екологія. – 2012. – Вип. 20, т. 1. – С. 92–99.

29. Трохименко Г. Г. Оцінка впливу розробки Сафонівського родовища урану методом свердловинного вилуговування на водні ресурси / Г. Г. Трохименко, А. В. Кубрак // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – № 5. – 2010. – Режим доступу: <http://ev.nuos.edu.ua/article/view/25070/22518>.

30. Федюкіна Д. В. Аналіз чинників, які впливають на мікробіологічну біодеструкцію вуглеводнів нафти / Д. В. Федюкіна, Г. Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2010. – № 5. – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/25096/22520>.

31. Трохименко Г. Г. Визначення ступеня кумуляції важких металів у гідробіонтах Бузького лиману / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2015. – № 4. – С. 98–105.

32. Гомеля М. Д. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, М. М. Твердохліб // Збірник наукових праць «Екологічна безпека та природокористування». – 2015. – Вип. 20. – С. 57–62.

33. Сафранов Т. А. Збалансованість мінерального складу питних вод як чинник впливу на здоров'я населення міських агломерацій Північно-Західного Причорномор'я / Т. А. Сафранов, Н. В. Грабко, А. А. Поліщук, Г. Г. Трохименко // Вісник Одеського державного екологічного університету. – 2016. – № 20. – С. 5–18.

34. Трохименко Г. Г. Захист природних водойм від забруднення іонами міді / Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»: збірник наук. праць. – 2016. – № 1 (15). – С. 93–98.

35. Трохименко Г. Г. Захист водойм від забруднення іонами міді при скиді промислових стічних вод / Г. Г. Трохименко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: наук.-тех. збірник Київського нац. ун-та буд-ва і архітектури МОНУ. – 2016. – Вип. 26. – С. 138–147.

36. Виверець А. О. Аналіз ефективності використання порошку насіння *Moringa oleifera* та шламу від виробництва глинозему як коагулянтів для очищення води / А. О. Виверець, Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: наук – тех. збірник Київського нац. ун-та буд-ва і архітектури МОНУ. – 2016. – Вип. 27. – С. 39–47.

37. Трохименко Г. Г. Оцінка рівня забруднення поверхневих вод р. Інгулець важкими металами / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2016. – № 3. – С. 114–119.

38. Магась Н. І. Оцінка впливу берегових джерел скиду стічних вод на стан водного середовища / Н. І. Магась, Г. Г. Трохименко // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2017. – № 2 (469). – С. 98–106.

39. Сухарева А. С. Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води / А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2017. – № 3 (470). – С. 114–120.

40. Гомеля Н. Д. Ионнообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов / Н. Д. Гомеля, В. Н. Грабитченко, А. Г. Трохименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 1. – С. 57–65.

41. Гомеля Н. Д. Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов / Н. Д. Гомеля, Е. В. Глушко, А. Г. Трохименко, Л.И. Бутченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 1. – С. 60–67.

42. Гомеля М. Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення бевідходної переробки регенераційних розчинів / М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко, Г. Г. Трохименко, Я. П. Мартинюк // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2017. – № 1 (21). – С. 12–23.

Тези доповідей

43. Чумаченко Г. К. Вивчення стану малих та середніх річок Миколаївської області на прикладі річки Мертвовод / Г. К. Чумаченко, Г. Г. Трохименко // Екологічна безпека держави: збірник тез Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів, 27–28 квітня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 230–232.

44. Шумілова О. О. До питання очистки стічних вод та нормування їх скиду у водні об'єкти / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов: материалы IV научно-практической конференции при участии молодых ученых, 19–21 октября 2011 г., Харьков. – Харьков, 2011. – С. 79–82.

45. Трохименко Г. Г. Аналіз застосування ЕМ-препарату «Тамір» для мікробіологічного очищення стічних вод на КП «Прибузьке» м. Нова Одеса / Г. Г. Трохименко, А. Ю. Кучер / Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції, 27–29 травня 2011 р. – Миколаїв, 2011. – С. 260–262.

46. Шумілова О. О. Оцінка потенційного впливу стічних вод Галицинівських очисних споруд на стан гідробіотів Бузького лиману / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Карпатська конференція з проблем охорони довкілля: тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції, 15–18 травня 2011 р. – Мукачєво–Ужгород, 2011. – С. 144–145.

47. Маєвська В. С. Аналіз можливості застосування циклічної технології активного мулу «С-ТЕСН» для очищення стічних вод в курортних зонах на прикладі ТК «Буковель» / В. С. Маєвська, Г. Г. Трохименко // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, 05-07 червня 2015 року. – Миколаїв, 2015. – С. 75–76.

48. Trokhymenko G. G. Electroplating wastewater treatment from copper ions / G. G. Trokhymenko, M. D. Gomelya // Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects: Processing of the III Internacial Scientific and Technical Conference, 28–30 October 2015. – Kyiv, 2015. – P. 48–50.

49. Vyverets A. The analysis of using *Moringa oleifera* seeds and sludge from alumina production efficiency as coagulants in water purification / A. Vyverets, A. Trokhymenko, M. Gomelya // Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects: Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference, 26–28 October 2016. – Kyiv, 2016. – P. 50–52.

50. Виверець А. О. Дослідження бактерицидних властивостей насіння *Moringa oleifera* / А. О. Виверець, Г. Г. Трохименко // Екологічний стан і здоров'я жителів міських екосистем. Горбуновські читання: тези доповідей, 5–6 травня 2016 р. – Чернівці, 2016. – С. 53–54.

51. Сухарева А. С. Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води / А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти. «Чиста вода–2017»: Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26–27 жовтня 2017 року. – Київ, 2017. – С. 204–206.

52. Гомеля М. Д. Раціональне використання водних ресурсів шляхом створення нових матеріалів та розробки нових технологій водопідготовки / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції, 22–24 вересня 2017 р. – Миколаїв, 2017. – С. 13–19.

53. Трохименко Г. Г. Розробка нових технологій водопідготовки із застосуванням нових коагулянтів та інгібіторів накипоутворення / Г. Г. Трохименко // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 11–13 жовтня 2017 р. – Миколаїв: НУК, 2017. – С. 285–287.

54. Трохименко Г. Г. Використання ЕМ-препаратів для доочищення стічних вод заводу «Сан Ін Бев Миколаїв» від нітратів на прикладі препарату «Тамір» / Г. Г. Трохименко, М. О. Бажина // Екогеофорум -2017. Актуальні проблеми та інновації: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 22–25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 13–14.

55. Ахмедова В. Р. Аналіз методів доочищення стічних вод пивоварного підприємства «Сан Ін Бев Україна» від азотних сполук у лабораторних умовах / В. Р. Ахмедова, Г. Г. Трохименко // Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: матеріали V Міжнародної наукової конференції, 29–30 листопада 2017 р. – Харків, 2017. – С. 14–15.

SUMMARY

Trokhymenko G. G. Complex low-waste technologies for the hydroecosystem protection against pollution (by the example of the Mykolaiv region). – Manuscript.

Dissertation for the Degree of Doctor of Technical Sciences, Specialty 21.06.01– Environmental Safety (101 – Ecology). – Admiral Makarov National University of Shipbuilding. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2018.

The dissertation considers solution of the environmental problems in water body protection against pollution as illustrated by the Mykolaiv region. It includes monitoring of the state of the water body and development of low-waste water treatment and purification technologies ensuring the rational use of water resources.

Chapter 1 presents a review of literary sources showing that water and wastewater treatment presently employs various techniques of reducing the concentration of pollutants, both directly and with different procedure combinations. Among them, the use of flocculants and coagulants, reagent purification, electrochemical, physical, and biological purification are the most widespread options. Aluminum and iron-containing compounds are most commonly used as coagulants, while the most popular flocculants are synthetic compounds. However, they have a number of disadvantages that necessitate the search for brand new, environmentally safe and highly effective reagents which would require the minimal energy consumption. Particularly relevant is the use of industrial waste for their production. A simple and reliable method of water purification from biogenic elements is ion exchange. Yet, the processes of regeneration of ion

exchangers and utilization of the eluates obtained thereat have not been studied sufficiently. At the same time, electrochemical methods appear to be a suitable alternative to ion exchange and reagent water treatment. They allow obtaining valuable products while employing relatively simple technological schemes and dispensing with expensive and scarce chemical reagents. Similarly, biotechnological methods are effective in reducing the concentration of organic pollutants and facilitating advanced wastewater purification, but they also pose certain limitations on the physical and chemical conditions of their use. Consequently, the choice of the water treatment and purification technique depends entirely on the type, concentration, and interaction of the pollutants, as well as the conditions for implementation of the method at a particular enterprise with regard to protection of surface waters and achievement of the level of purification which would comply with the standard.

Chapter 2 provides information about the research objects and major techniques within the research methods. The chapter references both well-known control methods and techniques of the methods that have just been developed. The instruments that have been used in the research are specified, and the methods of mathematical processing of the experimental results are shown.

Chapter 3 presents the results of analysis of the indicators of hydro ecosystem pollution based on the data provided by the monitoring services of the Mykolaiv region over the past 12 years. Although the regional level of industrial production and agriculture has not risen recently, the Southern Bug River, its tributaries, and the Bug Estuary remain highly polluted within the Mykolaiv region, and the situation is only getting more aggravated. Specifically, the Bug Estuary has a high level of water mineralization nearby the seaport; the chloride and sulphate concentrations exceed the threshold limit values as well. The alternative studies have shown a high level of chlorides, iron, and chemical oxygen demand in the Ingul River, Southern Bug River, and Bug Estuary, which attests to pollution both by undertreated wastewater and rainwater.

Chapter 4 defines the conditions for obtaining coagulants from the slurry produced by the Nikolaev Alumina Refinery and the natural coagulant *Moringa oleifera*.

The coagulants' efficiency in clarification, discoloration, and decontamination of model solutions and natural waters is determined. Hence, application of sodium aluminate, magnesite and other reagents is proved to enhance the efficiency of water softening and ensure its robust purification from sulfates. Besides, it is shown that the use of strongly and weakly acidic cation exchangers or their mixtures provides deep water softening, while anion exchangers in the alkaline and carbonate forms promote water softening and purification from sulphates and chlorides. Furthermore, the chapter presents brand new methods developed for the synthesis of sulphonate and sulphonate-phosphinate scale inhibitors and establishes their efficiency in stabilizing water treatment. It also proposes brand new low-waste technological schemes of water softening and desalting.

Chapter 3 renders the research on the content and distribution of heavy metals in the Bug Estuary waters. First, it specifies the pattern of heavy metals distribution in the components of the estuary ecosystem, including the water environment, natural suspensions, bottom deposits, and hydrobionts. There are determined the coefficients of the heavy metals hazard (damage) to the Bug Estuary waters, coefficients of the elements' accumulation in the algae, bottom deposits, and hydrobionts. The pattern of the heavy metals migration in the Bug Estuary and Ingulets River ecosystems is identified as well. Afterwards, the influence of eutrophication on the estuary's pollution with heavy metals is evaluated. The correlation between the content of heavy metals and the content of phosphates in water is determined. It is established how eutrophication and pollution with heavy metals are associated with mass fish mortality in the Bug Estuary. The dissertation then proposes options of upgrading the mechanism for preventing the water body eutrophication and reducing the content of heavy metals in the aquatic ecosystem. The processes of ion-exchange extraction of heavy metals from water have been studied for the creation of water purification technologies at organization of zero-discharge water utilization systems in the electroplating industry. In particular, there is estimated the efficiency of cation exchangers in the removal of heavy metal ions from water within a wide range of their concentrations. It is determined how hardness ions affect the water purification efficiency. Notably, the ions of heavy metals and their mixtures are effectively

desorbed from ion exchangers at the use of sulfuric acid, hydrochloric acid, and sodium chloride solutions. Next, the conditions for electrochemical reduction of heavy metals from acidic and saline solutions are specified. The parameters of metal extraction from the solutions of metal mixtures are established, as are the conditions for metal separation through controlling the solution's acidity. It is shown that the use of three-chamber electrolyzers ensures an effective reduction of heavy metal cations from hydrochloric solutions with obtaining of hydrochloric acid. Then, the conditions for extracting zinc and nickel from waste acidic regenerants via electrochemical reduction with the use of two-chamber electrolyzers are determined. There are developed the principal schemes of low-waste technologies for water purification from heavy metal ions, which are used at organization of zero-discharge water utilization systems in the electroplating industry.

Chapter 6 presents the research on the performance of the effective microorganisms (EM) technology employing the biological product "Tamir" for the wastewater purification at a dairy processing plant. Thus, the degree of the product's dilution that is most effective for industrial wastewater purification (both economically and ecologically) is identified. There has been conducted a series of wastewater treatment experiments for various public utility providers. Clearly, it is most appropriate to implement biological wastewater treatment using the biological products under study in biological ponds, absorption fields, or aerotanks. Low-concentration wastewater should be treated in the facilities with the wastewater retention of at least 24 hours at the stage of biological treatment. Meanwhile, high-concentration wastewater requires treatment in sedimentation basins, with the retention parameter exceeding 120 hours. The research proves that the biological product "Tamir" can be applied in additional wastewater treatment at the public utility provider's facilities when the discharge norms for biogenic elements are exceeded. Over the month after the EM technology application, the concentrations of ammonia nitrogen, phosphorus, nitrites, and iron have decreased to the standard values. As evidenced by the research results, "Tamir" improves the organoleptic characteristics of water quality (such as color, odor and transparency), as well as the

chemical indicators: chemical and biochemical oxygen demand, (reduced) concentration of organic substances, fats, ammonia nitrogen, nitrates, phosphates, and suspended matter. Biotesting has justified the possibility of using the EM technologies as an active tool for biodegradation of petroleum products at the pollution of the water environment.

Chapter 7 examines the processes of water purification from nitrates with the help of weakly and strongly basic anion exchangers in the saline and alkaline forms. Hence, the selectivity of anion exchangers to nitrates is much higher than that to chlorides but somewhat lower than that to sulphates, which ensures the effective removal of nitrates from water on anion exchangers in the chloride form. The weakly basic anion exchangers excellently sorb phosphates in a neutral or weakly acidic medium and are useless in a weakly alkaline medium. Meanwhile, the strongly basic anion exchangers have a high selectivity to phosphates, both in the neutral and weakly alkaline media. By selectivity, phosphates are inferior to sulphates and nitrates and superior to chlorides. The chapter then moves on to presenting the study of nitrate sorption from acidic and neutral solutions on the weakly basic anion exchanger Dowex Marathon. The use of anion exchangers in the alkaline form is shown to provide an effective removal of nitrates and phosphates from weakly acidic solutions at a high efficiency of anion exchanger regeneration with ammonia and ammonium carbonate solutions. It has been established that extraction of hardness cations from water on the cation exchangers in the acidic form promotes an effective removal of ammonium ions from water as well. On top of that, application of the nitric acid cation exchanger for regeneration allows employing waste regenerants for the production of liquid fertilizers. Finally, there have been developed principal technological schemes of low-waste technologies for water purification from nitrogen and phosphorus compounds, which are based on the use of ion-exchange filters.

Key words: water circulation systems, demineralization, electrolysis, corrosion inhibitors, ion exchange, coagulants, hydro ecosystem monitoring, water clarification and softening, regenerants, sorption, effective microorganisms technology.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	24
ВСТУП	25
РОЗДІЛ 1. СВІТОВІ РОЗРОБКИ ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ВОДООЧИСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ	33
1.1 Аналіз можливостей застосування коагулянтів та флокулянтів для очищення води	33
1.2 Реагентні методи пом'якшення та знесолення води	47
1.3 Іонний обмін та його застосування на різних етапах процесу водопідготовки та водоочищення	53
1.4 Електрохімічні методи очищення води	58
1.5 Біологічні методи очищення води	62
Висновки до розділу 1	71
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	73
2.1 Водні об'єкти Миколаївської області	73
2.2 Методи дослідження	78
2.2.1 Методи дослідження гідрохімічних показників якості поверхневих вод	78
2.2.2 Визначення ХСК фотокаталітичним та арбітражним методами	82
2.2.3 Отримання алюмінієвих коагулянтів із червоного шламу МГЗ	83
2.2.4 Отримання екстракту насіння <i>Moringa Oleifera</i> – коагулянту для очистки води з бактерицидними властивостями	84
2.2.5 Синтез інгібітора накипоутворення та корозії МДСН	84
2.2.6 Реагентні методи очищення води	85
2.2.7 Дослідження процесів іонообмінної обробки води	87
2.2.8 Електрохімічні процеси переробки концентрованих розчинів	88
2.3 Дослідження процесів стабілізаційної обробки води та оцінки її корозійної активності	91

	21
2.3.1 Оцінка стабільності води щодо накипоутворення	91
2.3.2 Дослідження корозійних процесів	92
2.4 Відбір проб води, донних відкладень, водоростей і гідробіонтів та проведення аналізу на важкі метали	92
2.5 Методика роботи з препаратами ЕМ-технології	94
2.6 Прилади та обладнання, використані у роботі	99
2.7 Математична обробка експериментальних даних	99
Висновки до розділу 2	100
РОЗДІЛ 3. МОНИТОРИНГ СТАНУ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД БАСЕЙНУ РІЧКИ ПІВДЕННИЙ БУГ НА ТЕРИТОРІЇ МИКОЛАЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ	101
3.1 Основні підприємства-забруднювачі водних об'єктів Миколаївської області	101
3.2 Аналіз гідрохімічного стану поверхневих вод басейну Південного Бугу за результатами моніторингу у контрольних створах на території Миколаївської області	103
3.3 Аналіз якості води Бузького лиману в районі впливу Миколаївського торгівельного порту	122
3.4 Альтернативні результати контролю якості поверхневих вод у межах міста Миколаїв	129
Висновки до розділу 3	134
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА НОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВОДНИХ РЕСУРСІВ	135
4.1 Отримання реагентів для кондиціювання води	135
4.1.1 Синтез коагулянтів із доступної сировини	135
4.1.2 Отримання інгібіторів корозії та накипутворення для водоциркуляційних систем	139
4.2 Оцінка ефективності нових коагулянтів при очищенні води	142
4.2.1 Ефективність розроблених коагулянтів при освітленні	

	22
та знебарвленні води	142
4.2.2 Оцінка ефективності використання порошку насіння <i>Moringa oleifera</i> при очищенні води	153
4.3 Визначення ефективності процесів реагентного пом'якшення та знесолення води з підвищеним вмістом сульфатів	158
4.4 Іонообмінне пом'якшення та знесолення вод із підвищеною мінералізацією	166
4.4.1 Застосування катіонітів для пом'якшення води	166
4.4.2 Застосування високоосновного аніоніту для пом'якшення та знесолення води	172
4.5 Оцінка ефективності нових інгібіторів корозії та осадковідкладень для водоциркуляційних систем	177
4.6 Перспективні технологічні схеми для кондиціювання води для забезпечення раціонального використання водних ресурсів	183
Висновки до розділу 4	186
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ЗАХИСТУ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ НА ПРИКЛАДІ ВОДНОГО БАСЕЙНУ МИКОЛАЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ	187
5.1 Оцінка впливу важких металів на водні об'єкти Миколаївської області	187
5.1.1 Визначення вмісту важких металів у водах Бузького лиману	187
5.1.2 Оцінка впливу важких металів на поверхневі води р. Інгулець	202
5.1.3 Міграція важких металів у Бузькому лимані	206
5.1.4 Оцінка впливу евтрофікаційних процесів на рівень забруднення важкими металами та стан Бузького лиману	215
5.2 Застосування іонообмінних та електрохімічних процесів для вилучення іонів важких металів із води	225
5.2.1 Визначення ефективності іонного обміну в процесах очищення води від іонів важких металів	225
5.2.2 Виділення іонів важких металів із відпрацьованих	

	23
регенераційних розчинів електролізом	247
5.3 Технологічні схеми очищення води від іонів важких металів	268
Висновки до розділу 5	273
РОЗДІЛ 6. ЕМ-ТЕХНОЛОГІЇ ЯК ОДИН З МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД	275
6.1 Технологія ефективних мікроорганізмів	275
6.2 Порівняльний аналіз «Таміру» з іншими мікробіологічними препаратами та визначення ефективної концентрації біопрепарату	277
6.3 Оцінка ефективності препарату «Тамір» при очищенні промислових стічних вод у лабораторних умовах	283
6.4 Застосування препарату «Тамір» для інтенсифікації процесів очищення комунально-побутових стоків	296
6.5 Визначення чинників, які впливають на мікробіологічну біодеструкцію нафтових вуглеводнів	312
Висновки до розділу 6	325
РОЗДІЛ 7. ЗАСТОСУВАННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У МАЛОВІДХОДНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК АЗОТУ ТА ФОСФОРУ	326
7.1 Очищення води від амонію та нітратів іонообмінним методом	328
7.2 Визначення ефективності аніонітів при очищенні води від фосфатів	341
7.3 Принципові технологічні схеми очищення води від сполук азоту та фосфору	351
Висновки до розділу 7	358
ВИСНОВКИ	359
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	361
ДОДАТКИ	426

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ААС – атомно-абсорбційний спектрофотометр

БСК – біохімічне споживання кисню

ВВР – вища водна рослинність

ВМ – важкі метали

ГДК – гранично допустима концентрація

ГОХА – гідроксохлорид алюмінію

ДМСФН – диметиленсульфофосфінат натрію

МВВ – методика виконання вимірювань

МДСН – метилендисульфонат натрію

НТМФК – нітрілтриметилфосфонова кислота

ОБРД – орієнтовно безпечний рівень дії

ОЕДФК – оксиетилендифосфонова кислота

ПЕ – протинакипний ефект

ПФП – поліфакторний план

СЕ – стабілізаційний ефект

ХСК – хімічне споживання кисню

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. На сьогодні при вирішенні будь-яких державних та економічних завдань, відповідно до їхньої екологічної складової, змінюються базові пріоритети у напрямку зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище. Все це є новою світовою ідеологією природокористування, яка підтримує концепцію сталого розвитку. Концепція спрямована якщо не на поліпшення, так на стабілізацію екологічного стану природних об'єктів, охорону, раціональне використання природних ресурсів, аналіз можливості їхнього відтворення. У галузі водоспоживання завдання концепції сталого розвитку вирішуються різними шляхами: проведення грамотної екологічної політики, формування і впровадження сталого водного менеджменту, розробка нових механізмів стабілізації використання водних ресурсів, структурна модернізація існуючих систем водокористування, використання сучасних інноваційних методів фізико-хімічного очищення води, фітооздоровлення поверхневих вод.

Основна причина забруднення поверхневих вод – це скидання неочищених та недостатньо очищених господарсько-побутових і виробничих стоків, поверхневий стік із сільськогосподарських угідь, з урбанізованих територій, звалищ промислових та побутових відходів, шламосховищ.

Протягом останніх років у державі спостерігається стала тенденція до зниження якості води за вмістом органічних, поверхнево-активних речовин, іонів важких металів, нафтопродуктів, за рівнем мінералізації та іншими показниками. На сьогодні в Україні практично немає води, яка відповідає I-й категорії якості. Постійне погіршення якості природних водоймищ обумовлює закономірне підвищення вимог до ефективності очищення стічних та природних вод. З урахуванням зростання антропогенного навантаження на гідросферу, виникає необхідність розробки комплексного підходу до вивчення причин та джерел забруднення, закономірностей їхнього розподілу у компонентах гідрое-

косистем, зміни з часом, ступеня кумулятивного ефекту, а також усіх можливих напрямків оздоровлення як безпосередньо поверхневих водойм, так і шляхів зниження надходження забруднюючих речовин до них. У зв'язку з цим на перший план висувуються проблеми контролю якості води, моніторингу гідроекосистем, створення нових екологічно безпечних процесів та підходів до очищення води, організації ресурсоощадних систем водоспоживання. При цьому успішними можна вважати лише такі рішення та технології, які не призводять до утворення та скиду нових відходів, а забезпечують їх повну переробку.

Зв'язок роботи з науковими програмами (планами, темами). Дисертаційна робота виконувалась відповідно до наступних напрямів: Загальнодержавна «Програма розвитку водного господарства» до 2013 року, Загальнодержавна програма «Питна вода України на 2006 - 2020 роки», Регіональна програма «Розвиток водного господарства Миколаївської області на період 2013 – 2021 роки»; у рамках «Загальнодержавної цільової програми розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпра на період до 2021 року». Дослідження безпосередньо пов'язано з тематикою науководослідних робіт: держбюджетними темами «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (номер держреєстрації 0116U0037766), «Розробка інноваційних методів очищення та аналізу вод» (номер держреєстрації 0110U007095), госпдоговірною темою № 1868 «Розробка схеми оптимізації роботи системи централізованого водопостачання і водовідведення міста Нова Одеса», де автор була одним з безпосередніх виконавців цих тем.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вирішення екологічних проблем захисту природних гідроекосистем від забруднення шляхом моніторингу стану водойм, створення маловідходних технологій водопідготовки та очищення води для забезпечення раціонального використання водних ресурсів.

Для досягнення поставленої мети та успішного вирішення комплексної наукової проблеми захисту природних водойм від антропогенного впливу були поставлені наступні завдання:

– оцінка стану гідроекологічних систем у межах водного басейну Миколаївської області та визначення основних закономірностей накопичення та міграції органічних і неорганічних поліютантів, їх вплив на стан природних гідроекосистем;

– визначення рівня забруднення водних об'єктів іонами важких металів та шляхів їхньої міграції у гідроекосистемах;

– розробка нових методів отримання ефективних реагентів, вивчення процесів освітлення, знебарвлення та стабілізаційної обробки води для забезпечення якісною водою населення та промислових підприємств, створення ресурсозберігаючих систем водокористування;

- визначення параметрів процесів іонообмінного очищення води від іонів важких та кольорових металів, процесів електроекстракції металів із кислих регенераційних розчинів при створенні безвідходних технологій очищення води від важких металів;

– інтенсифікація біологічних методів очищення комунально-побутових та промислових стічних вод від розчинних і нерозчинних органічних та неорганічних поліютантів;

– визначення ефективності застосування іонообмінних процесів очищення природних та доочищення стічних вод від біоогенних елементів при створенні маловідходних технологій виділення сполук азоту та фосфору з води;

– розробка принципових технологічних схем кондиціювання та очищення води для забезпечення раціонального використання водних ресурсів та захисту від забруднення водних екосистем.

Об'єкт дослідження – природні гідроекосистеми, системи водоспоживання та водокористування, сучасні технології очищення природних та стічних вод.

Предмет дослідження – фактори техногенного впливу на природні водні екосистеми, процеси розвитку гідроекосистем з урахуванням антропогенних впливів, процеси очищення води та переробки відходів при організації ресурсозберігаючих систем водоспоживання.

Методи досліджень. При виконанні досліджень з моніторингу природних водойм та вивченні процесів очищення води для контролю якості води використовували атомно-абсорбційний спектральний аналіз, хроматографічний, спектрофотометричний, хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. Були використані реагентні, іонообмінні, баромембранні, електрохімічні, механічні та біологічні методи очищення води та переробки відходів. Для оцінки достовірності результатів були використані математичні методи обробки даних, математичного моделювання та статистичного аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів. При проведенні комплексних досліджень з вирішення наукової проблеми захисту гідроекосистем від забруднення та раціонального використання водних ресурсів вперше було:

- створено нові методи отримання реагентів для очищення та стабілізаційної обробки води з природних матеріалів, відходів виробництв, доступної сировини шляхом фізичного моделювання процесів кондиціювання, стабілізаційної обробки води, визначено основні залежності між характеристиками вихідної води, вимогами до якості очищеної води та параметрами її обробки у процесах освітлення, знебарвлення, пом'якшення, демінералізації та знезараження води;

- у межах вирішення складної науково-технічної проблеми – створення безвідходних технологій вилучення важких металів із води, встановлено параметри процесів ефективної електроекстракції металів із відпрацьованих елюатів іонообмінного очищення води, визначено вплив конструкції електролізера, кислотності та хімічного складу розчинів на ефективність вилучення металів, розрахований рівень енергозатрат, встановлено взаємний вплив різних металів на ефективність їх відновлення, визначено умови розділення металів у процесах електролізу;

- визначено залежність характеристик гідроекосистем Миколаївської області від природних та антропогенних факторів і проведено порівняльний аналіз даних служб моніторингу водних об'єктів та даних, отриманих безпосередніми вимірами характеристик водних об'єктів, встановлено характер розподілу

важких металів у компонентах Бузького лиману та р. Інгулець, проведено оцінку впливу евтрофікаційних процесів на стан природних водойм;

– встановлено закономірності впливу ефективних мікроорганізмів (ЕМ-препаратів) на ефективність біологічного очищення промислових та комунально-побутових стічних вод; визначено умови інтенсифікації доочищення стічних вод при застосуванні даних препаратів, при яких досягнуто значного зниження ХСК та БСК, концентрації сполук біогенних елементів – азоту та фосфору, заліза, органічних речовин, жирів, нафтопродуктів та завислих речовин в очищеній воді у порівнянні з традиційними біологічними методами; визначено умови іонообмінного очищення і доочищення води від сполук азоту та фосфору у мало-відходних технологіях кондиціювання та очищення води;

– вдосконалено методи синтезу сульфонатних інгібіторів накипоутворення за рахунок зміни параметрів процесу, що забезпечують кількісний вихід продукту без підвищення матеріальних та енергозатрат;

– отримали подальший розвиток методи іонообмінної стабілізаційної обробки води, очищення води від іонів важких металів та сполук азоту і фосфору, у яких було визначено умови перебігу процесів, що забезпечують повну переробку відходів – відпрацьованих регенераційних розчинів у корисні продукти – будівельні матеріали, реагенти, рідкі добрива з вилученням цінних важких та кольорових металів.

Практичне значення отриманих результатів. Створено технології отримання високоефективних коагулянтів із крупнотоннажних відходів – шлаків виробництва алюмінію, технологію отримання коагулянту із бактерицидними властивостями з насіння *Moringa oleifera*, технологію синтезу високоефективних інгібіторів осадковідкладень на основі доступної сировини.

Проведено детальний моніторинг стану гідроекосистем Миколаївської області та визначено вплив природних та антропогенних факторів на стан екосистем, визначено умови міграції токсичних речовин у середовищах водного басейну області, екологічні загрози від техногенних впливів.

Розроблені високоефективні технології підготовки питної та технічної води при використанні джерел із підвищеною жорсткістю та мінералізацією води, створено матеріали та технології стабілізаційної обробки води для раціонального її використання у водоциркуляційних системах промислових підприємств, енергетиці та комунальних господарствах.

Високоефективні маловідходні технології очищення води від іонів важких металів, біологічні та фізико-хімічні процеси доочищення промислових та комунально-побутових стоків, природних вод від сполук біогенних елементів дозволяють значно знизити техногенне навантаження на навколишнє середовище завдяки підвищенню якості очищеної води та різкому зменшенню кількості утворюваних шламів та отриманню корисних продуктів, придатних для повторного використання.

Модифіковану біохімічну технологію очищення сильнозабруднених промислових стоків впроваджено на підприємстві ПП ПК «Золотий теленок». Технологію підготовки та стабілізаційної обробки води впроваджено на підприємстві «ТОВ «Юкрейніан Шугар компані».

Особистий внесок здобувача. Автором дисертації визначено мету і задачі досліджень, здійснено пошук їх рішень, проведено теоретичне обґрунтування напрямків досліджень та виконано безпосередні дослідження як при проведенні моніторингу водних об'єктів, так і при розробці технологій кондиціювання та очищення води. Основні результати теоретичних та експериментальних досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій [1-55].

Зокрема, автором дисертації було зроблено особисто:

– проведений аналіз водних об'єктів Миколаївської області згідно даних Регіонального управління водних ресурсів області та результатів власного моніторингу, визначено об'єкти, що найбільше впливають на стан гідроекосистеми [7 - 11, 14, 23 - 27, 33, 38, 43, 44];

– розроблено способи отримання коагулянтів, у тому числі із промислових відходів та природних матеріалів, інгібітори солевідкладень, проведено їх випробування [4, 20, 22, 36, 49, 50, 53];

– проведений аналіз рівня забруднення гідроекосистем Миколаївської області важкими металами, визначені джерела антропогенного впливу на водні об'єкти, механізми міграції токсичних речовин у водоймах [13, 29, 31, 37, 46];

– вивчено процеси кондиціювання води для водозабезпечення населення та промислових підприємств [2, 52];

– розроблено ефективні методи очищення води від важких металів та створено маловідходні технології їх вилучення з води [5, 6, 15, 17 - 19, 21, 32, 34, 35, 39, 41, 48, 51];

– визначено умови застосування ЕМ-технологій для інтенсифікації біологічних процесів очищення промислових та комунально-побутових вод [12, 16, 28, 30, 45, 47, 54, 55];

– створено ефективні безвідходні технології очищення води від сполук біогенних елементів [1, 3, 40, 42].

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових конференціях та семінарах різних рівнів, а саме: Міжнародному екологічному форумі «Довкілля 2010» (Київ, 2010); V – XII Міжнародних науково-практичних конференціях «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2005 – 2017); II, VI, VII, VIII Міжнародних науково-технічних конференціях «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (м. Миколаїв, 2011, 2015, 2016, 2017 рр.); Міжнародному екологічному форумі «Довкілля 2010» (Київ, 2010); Карпатській конференції з проблем охорони довкілля «CARPATIAN ENVIRONMENTAL CONFERENCE» (Мукачеве, 2011); Міжнародному екологічному форумі «Довкілля для України» (Київ, 2012); 12-й Международной междисциплинарной научно-практической школе-конференции «Современные проблемы науки и образования» (Донецк, 2012); Всеукраїнській міждисциплі-

нарній конференції «Людина, природа, техніка у XXI столітті» (Полтава, 2012); XVI Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2013); XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екологічної безпеки» (Кременчук, 2015); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы водоснабжения и водоотведения. Вода-2015» (Одесса, 2015); V Науково-практичній конференції «Біологічні дослідження – 2015» (Житомир, 2015); Міжнародній науковій конференції «Сучасний стан та якість навколишнього середовища окремих регіонів» (Одеса, 2016); Горбуновських читаннях «Екологічний стан і здоров'я жителів міських екосистем» (Чернівці, 2016); Міжнародній науково-практичній конференції «Екогеофорум - 2017. Актуальні проблеми та інновації» (Івано-Франківськ, 2017); III - V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2015, 2016, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 55 наукових праць, у тому числі 21 стаття у наукових фахових виданнях України, з них 9 статей включені до міжнародних наукометричних баз, серед яких 6 статей індексуються у Scopus, 1 патент України на корисну модель, 13 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій та 20 статей у інших наукових виданнях України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Матеріали дисертації викладено на 467 сторінках друкованого тексту, зокрема основний текст – на 360 сторінках, серед яких площа 42 сторінок повністю зайнята таблицями та рисунками. Фактичний матеріал систематизовано у 64 таблицях та ілюстровано 144 рисунками. Список використаних джерел містить 540 найменувань. Дисертаційна робота включає 5 додатків, розміщених на 42 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СВІТОВІ РОЗРОБКИ ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ВОДООЧИСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

1.1 Аналіз можливостей застосування коагулянтів та флокулянтів для очищення води

У зв'язку із загостренням проблеми якості питної води в Україні, особливі вимоги висуваються до технологій водопідготовки та водоочищення, у яких попередньою стадією очистки води є її освітлення. Даний процес можливо забезпечити за допомогою фізико-хімічних методів, до яких відносяться коагуляція та флокуляція.

Сьогодні у світі найчастіше використовують алюмінієві, залізні і змішані алюмосалізні коагулянти, які є сумішами солей алюмінію та заліза.

Із сполук алюмінію, які використовують як коагулянти, можна виділити: сульфат алюмінію, гідроксосульфат алюмінію, хлорид алюмінію, гідроксохлориди алюмінію, алюмінат натрію.

В Україні, найчастіше використовують сульфат алюмінію, тобто $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Даний реагент містить всього 15 % Al_2O_3 , тобто вміст активного компоненту невисокий. Перевагою цього реагенту є його доступність і невисока вартість, його отримують найрізноманітнішими методами [56–60].

Досить широко застосовується гідроксосульфат алюмінію, що поліпшує його ефективність як коагулянта та знижує токсичність води після очищення [61]. Змішуючи сульфат та гідроксосульфат алюмінію, можна змінювати основність отриманих коагулянтів [62].

Останнім часом для водопідготовки також використовують хлориди та гідроксохлориди алюмінію [30, 52, 53]. Деякі вчені пропонують як коагулянт використовувати комплексні фосфатні солі алюмінію, які можуть бути синтезовані при взаємодії алюмініймісткої сировини з ортофосфорною кислотою

[63]. У роботах [64–68] показані результати застосування алюмосилікатних коагулянтів для процесу водопідготовки.

Деякі коагулянти синтезують із природних матеріалів, таких, як глини, багаті на оксиди заліза та алюмінію [69], при розчиненні їх у соляній та сірчаній кислотах.

Коагулянти отримували також з відходів водоочищення – шламів, які перед тим компостували, фільтрували (для підвищення чистоти) та у подальшому – обробляли сірчаною кислотою [70, 71]. Наприклад, у роботі [72] оцінювали ефективність вилучення коагулянтів зі шламів, їх відновлення, регенерацію та подальшу ефективність використання, яка для залізовмісних коагулянтів була на 10-30 % нижче за початкову.

У солей заліза як коагулянтів є переваги перед солями алюмінію: дають кращі показники за низьких температур води; більший діапазон оптимальних значень рН середовища; більша гідравлічна крупність та міцність пластівців; здатність вилучати обумовлені сірководнем запахи і присмаки; широкі можливості очищення води з різним діапазоном сольового складу [73].

Недоліками їхнього застосування є: утворення сильно забарвлених розчинних комплексів при реакції катіонів заліза з деякими органічними сполуками; посилення корозійних явищ внаслідок дії сильних кислотних властивостей; менш розгалужена поверхня пластівців [74].

Найчастіше використовують солі заліза (III) із-за корозійної активності розчинів солей заліза (II), збільшенні витрат хлору та досить чіткого дозування реагентів, так як неточність такого дозування може призводити до неповного окиснення заліза. Як наслідок, вода втрачає свою якість, підвищується кольоровість, каламутність, присмак [75].

Одним з ефективних напрямків очищення води є застосування сумішей заліза та алюмінію. Наприклад, у роботі [76] отримували коагулянт при взаємодії водних розчинів хлориду заліза та поліалюмінієвих галоїдних солей.

У деяких роботах застосовують такі сучасні коагулянти як «ЗФР-1» та «Тімакол-П», які складаються із суміші катіонних флокулянтів, ПАР, борної

кислоти, триетаноламіну [77], водного аміаку та епіхлоргідрину [78,79], або поліакриламід з поліакрилнітрилу, який містить карбоксильну й амідну групи [80].

Отже, серед всього різноманіття застосовуваних коагулянтів важко знайти той, у якого немає недоліків [81, 82–85], особливо це стосується широко-вживаних коагулянтів (рис. 1.1):

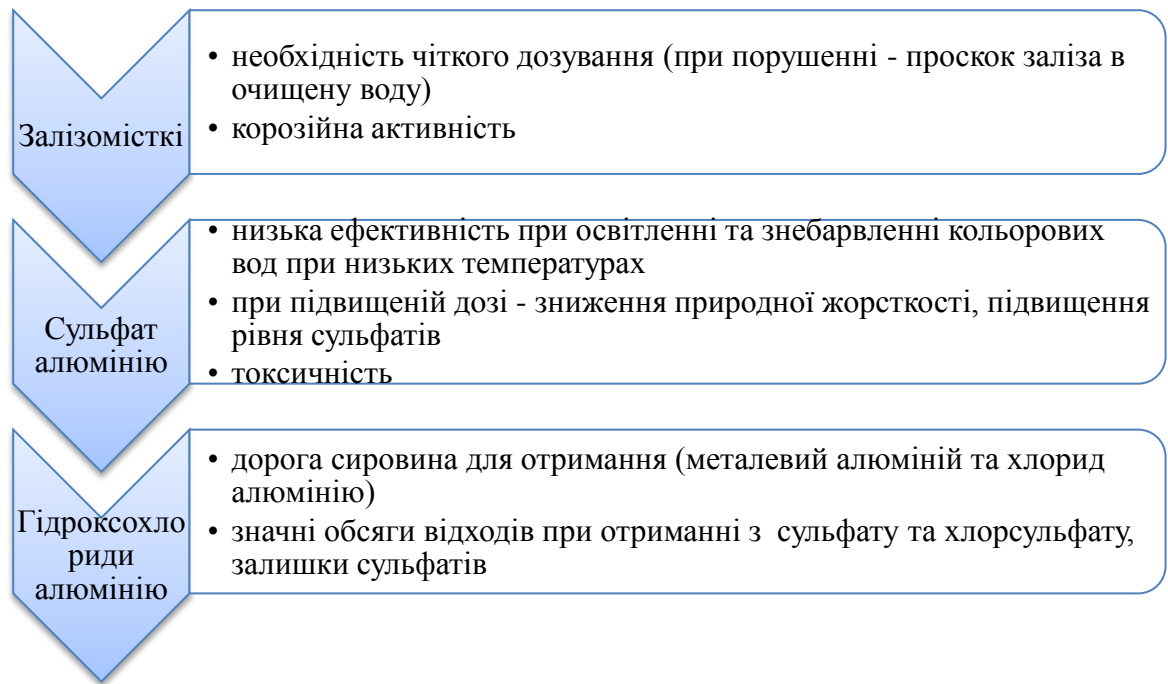


Рисунок 1.1 - Недоліки алюмо- та залізомістких коагулянтів

Група китайських вчених [86] оцінювали потенційне застосування нового коагулянту ксерогелю титану (ТК) для обробки води, насиченої ціанобактеріями. При кислотно-нейтральних умовах ТК показав більш високу ефективність видалення ціанобактерій, приблизно - 99 % і нижчу залишкову концентрацію ($<0,04$ мг/л) у порівнянні з широко використовуваним комерційним поліферричним сульфатом та хлористим поліалюміном. Результати показують, що ТК є перспективним коагулянтом з подвійним ефектом для обробки води, насиченої ціанобактеріями [86].

Завдяки своїй гелеутворюючій здатності, запропонований [87] альгінат кальцію як можливий коагулянт для зниження каламутності води. Натрієві солі, комерційно доступної альгінової кислоти, з низькою та високою в'язкістю були

використані в дослідженні, яке проводили на модельних розчинах. Результати дослідження показали, що при особливо високих значеннях каламутності (150 НМО та 80 НМО) альгінат кальцію виявився дуже ефективним коагулянт, що знижує каламутність, більше ніж на 98 %, навіть при досить низьких дозах (0,02 мг/л). Використання альгілату високої в'язкості допомогло підвищити продуктивність процесу [87].

У своєму досліді М. Б. Кеога, К. Ельмушарафб, П. Бордеа, Мак Гіганц оцінювали ефективність застосування насіння *Moringa oleifera* для очищення каламутної води. Використовували два реагенти – порошкоподібне насіння та водний фільтрат насіння для перевірки їх коагулятивних (флокулятивних) властивостей та здатності до знезараження води. Кращі результати показав порошок насіння як за бактеріцидністю, так і за каламутністю [88].

К. Фатомбі, Б. Лартигес, Т. Аміно, О. Баррес, К. Кейллет екстрагували натуральний коагулянтний білок з ендосперму *Cocos nucifera* і дослідили його фізико-хімічні характеристики. Білкові екстракти поведуться як ефективні коагулянти частинок кремнезему, дестабілізаційний механізм узгоджується з гетероагрегацією протилежно заряджених колоїдів. У цілому, характеристики цього природного білка були тісно подібні до екстракту насіння *Moringa oleifera*, що дозволяє припускати, що *Cocos nucifera* можна розглядати як потенційне джерело ефективного та стійкого коагулянта для очищення води у країнах, що розвиваються [89].

Амір Хатами, Хошанга Пархама, Берозуз Заргар, Захра Хайдари провели дослідження нового коагулянта та посилення процесу коагуляції з використанням простого наноферрофлюїду без будь-яких модифікацій. У даному дослідженні спочатку було синтезовано нанофермерфлюїд, а після отриманих характеристик, магнітну рідину використовували для очищення води. У цьому процесі досліджувався вплив цього наноматеріалу на каламутність, жорсткість, лужність, видалення важливих катіонів важких металів та важливих аніонів, таких як фосфати, популяції бактерій кишкової палички та фекальних бактерій та кількості кисню річної води. Загалом, поєднання видалення важливих небезпе-

чних іонів з $1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$, таких як катіони Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} та Cu^{2+} (більше 90 %), висока здатність зменшувати каламутність (близько 90 %), відмінна антибактеріальна ефективність (98 % калових колиформних бактерій та 97 % колиформних бактерій були видалені), зменшення ХСК (близько 60 %), екологічно безпечний та дешевий підготовчий етап, простота використання є значними перевагами. Зазначено, що при зменшенні каламутності магнітні наночастинки мають однакову ефективність у діапазоні рН (4,0-8,0) та температурному діапазоні (15-45 °C) у реальних зразках [90].

Науковці [91] екстрагували натуральний полімер (хітозан) із креветок та змішували його з коагулянтами (хітозан/карбоксиметилцелюлозою (КМЦ) і хітозан/сульфат алюмінію) для адсорбції нафти у воді. Здатність хітозану видаляти нафту збільшувалася після додавання різних коагулянтів або сульфату алюмінію. Також було встановлено, що найвища ефективність видалення хітозану/коагулянта КМЦ становить 99 % (90 % хітозану: 10 % КМЦ), а хітозан/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ становить 85 % (80 % хітозану: 20 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) [91].

У роботі [92] порівнювали коагуляційну поведінку та флок-властивості подвійних коагулянтів поліалюмінохлориду та біофлокулянтів (РАС-СВФ) та сумішей біофлокулянта-поліалюмінохлорид (СВФ-РАС) з тими, що містять тільки РАС в низькотемпературній питній воді. Результати показали, що подвійні коагулянти можуть покращити ефективність розчиненого органічного вуглецю (РАС) від 30 % до 34 % [92].

Деякими вченими використовується для очищення модельного розчину гумінових кислот та каоліну поліакриламід (ПАМ) як коагулянт та політітану сульфату (ПТС). Результати показали, що ПТС-ПАМ досягають кращого видалення природної органічної речовини, і зниження каламутності. [93].

Автори [94] досліджували білок з мексиканського кактуса при обробці синтетичних стічних вод (ССВ), забруднених іонами металів. Було встановлено, що доза 0,019 мг/мл (з додаванням пектину), є найбільш ефективною (видалення до 99 % всіх іонів) [94].

У роботі [95] порівнювали ефективність полімерних коагулянтів (sufdfloc 3850 та algaefloc19s) за зниженням каламутності порівняно з неорганічним коагулянтом (сульфатом алюмінію) на фармацевтичних заводах. Результати показали різну ефективність в залежності від дози та фармацевтичної продукції, яка могла коливатися від 9,5 до 99,4 % [95].

Досить цікава робота з оцінки доцільності повторного використання поліалюмінію хлориду для очищення води та способів його регенерації [96]. З відходів металургійної промисловості також синтезований комплексний коагулянт КМС (коагулянт-метал-силікат), який використовували за складною схемою для видалення органічних забруднень з води [97].

Успішна екстракція біокоагулянта з *Plantago ovata* за допомогою FeCl_3 -індукованого сирого екстракту (ФСЕ). Потенціал ФСЕ як природного коагулянта був протестований, використовуючи каламутну річкову воду. Максимальне зниження каламутності відбулося при $\text{pH} = 8$. Результати показали, що ефективність ФСЕ складає близько 95,6 %, а також високе значення бактерицидності даного коагулянта [98].

Авторами [99] запропоновано поєднання катіонного IPF (поліалюміній хлорид, PACl) та аніонного поліелектроліту в одному унікальному реагенті. Було підготовлено кілька композиційних коагулянтів, які відрізняються за методом приготування та вмістом поліелектроліту. З результатів було виявлено, що між виходом Al та молекулами поліелектроліту відбуваються взаємодії, що, ймовірно, призводить до утворення нових "складових" видів. Властивості композиційних коагулянтів значно впливають на ці взаємодії, що призводить до більш ефективного очищення води. Найважливішими перевагами композиційних коагулянтів є спрощення загального процесу обробки та економічна ефективність [99].

Полісилікат магнію (ПСМ) успішно застосовували для зниження кольоровості при очищенні стічних вод легкої промисловості [100].

Порівняльний аналіз ефективності групи декількох хімічних коагулянтів, включаючи хлорид заліза, лактат кальцію, гідроксид магнію, хлоргідрат алюмі-

нію та хлорид полідіалілдиметиламонію (поліДАДМА), описаний у статті [101]. Автори застосовували коагулянти для зменшення кольоровості стічних вод заводу з переробки біомаси та отримання пальмової олії. Результати показують, що хлорид заліза дозволяє досягти високого зниження кольоровості (більш ніж на 80 %) без необхідності регулювання рН, що вказує на ефективність коагулянта для очищення стічних вод даного підприємства.

Авторами роботи [102] був досліджений натуральний макромолекулярний коагулянт, отриманий з кактуса, який порівнювали з алюмомісткими коагулянтами. Коли реагент використовувався з $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для очищення стічних вод, ефективність зниження каламутності та ХСК була вищою, ніж у чистого біокоагулянта або $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [102].

Китайські автори досліджували коагулятивно-флокуляційні властивості тетрахлориду титану (TiCl_4) та порівнювали з хлоридом заліза (FeCl_3) та сульфатом алюмінію ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) для очищення води. Результати показують, що TiCl_4 показав високі показники коагуляції порівняно з FeCl_3 і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [103].

Марина Штибан зі співавторами перевіряли здатність до очищення природних коагулянтів на модельному розчині. Активні компоненти були вилучені з насіння кінського каштану та жолудів деяких видів сімейства *Fagaceae*: звичайний дуб, турецький дуб, північний червоний дуб і європейський каштан. Екстракти насіння з європейського каштана та звичайного дуба були найефективнішими, проявивши найвищу коагуляційну активність, приблизно 80 % та 70 %, відповідно як у досліджених розчинах низької, так і середньої каламутності води при найнижчій дозі коагулянта 0,5 мл/дм³ [104].

Пітер Джарвіс, Емма Шарб, Марк Піду, Роджер Моліндер, Саймон А. Парсон, Брюс Джефферсон порівняли новий коагулянт з цирконію (Zr) з традиційними коагулянтами, що містять Fe і Al, який забезпечив зниження залишкового вмісту розчинного органічного вуглецю на 46-50 % нижче, у порівнянні з залізомісткими коагулянтами, за оптимізованих умов [105].

Ченчжи Ху з іншими вченими порівнювали традиційні залізо- та алюмомісткі коагулянти на здатність видалення похідних селену (IV, VI). Результати

показали, що коагулянт на основі Fe був набагато більш ефективним, ніж коагулянти на основі Al при вилученні Se. Видалення селеніту (Se (IV)) шляхом коагуляції було набагато вираженим, ніж селенів (Se (VI)). Висока доза коагулянта та слабко кислий рН можуть сприяти утворенню флоків гідроксиду, що мають більш активні адсорбційні ділянки і високий дзета-потенціал, і, отже, сприяє вилученню селену [106].

Автори роботи [107] отримували коагулянт з поліалюмінію заліза та силікату хлориду (PAFSiC) з рідких відходів графітових заводів. Для оцінки коагуляційної ефективності реагенту використовували воду з річки Жовта та муніципальні стічні води, порівнюючи результати з поліалюміній хлоридом. Результати показали, що PAFSiC виявився більш ефективним, ніж поліалюміній хлорид, для зменшення каламутності, ХСК та фосфатів [107].

Алюмосилікатний полімерний композит (PASiC), новий вид неорганічного коагулянта, який Б.Ягаоа, Х.Х. Хан, Е. Хоффман отримували двома різними способами та аналізували коагулятивні властивості отриманих реагентів [108]. У роботі [109] описано результати дослідження коагуляції поліалюмінію хлориду заліза (PAFC). Основні результати полягають у наступному: коагуляційні тести показали, що синтезований PAFC має кращі властивості, ніж поліалюмінійхлорид (зниження каламутності та кольоровості) [109].

У дослідженні [110] вивчали композитний коагулянт, який готували з поліферичного хлориду, попередньо змішаним з хлоридом полідиметилдіаммонію, для обробки стічних вод текстильного виробництва. Результати показали високу ефективність синергізму для зниження блакитних кольорів, однак, низьку – для інших [110].

Французькими вченими проведений синтез твердого та рідкого коагулянтів на основі червоного шламу для очищення стічних вод. Випробування показали, що твердий коагулянт, отриманий з червоного шламу, має здатність до видалення фосфору, подібну до комерційних коагулянтів (алюміній, сульфат заліза, хлорид заліза) [111]. Шаобін Ванг, Г.М. Анг, М.О. Таде у своїх дослідженнях розглянули нові шляхи застосування червоного шламу як коагулянта

та адсорбенту для обробки води та газу, а також каталізатора деяких промислових процесів. Червоний шлам є перспективним у застосуванні для очищення води від токсичних іонів важких металів та металоїдів, неорганічних аніонів, таких як нітрат, фторид та фосфат, а також органічних речовин, включаючи барвники, фенольні сполуки та бактерії [112].

Цзя-Цянь Цзян та Баррі Ллойд використовували для очищення стічних вод феррат (VI) як окислювач, коагулянт та знезаражувач [113]. Однак, не дивлячись на досить високу ефективність та унікальні властивості широке застосування феррати (VI) у водному господарстві не отримали через труднощі, пов'язані з відносно низьким виходом феррату (VI), нестабільністю хімічної речовини та малою вивченістю.

Продемонстровані результати ефективності синтезованого коагулянта політitanію тетрахлориду для видалення прісноводної мікроорганічної речовини *Chlorella vulgaris* та зниження каламутності у порівнянні з титантетрахлоридом (TiCl_4) та хлоридом заліза (FeCl_3) у роботі [114]. Усі три коагулянти були високоефективні (>97 %).

Вчені з Туреччини провели комплексний аналіз коагулятивних властивостей для очищення стічних вод нафтопереробного заводу типових коагулянтів (хлориди алюмінію та заліза, сульфат заліза, вапно) та кислими коагулянтами (поліелектроліти: аніонні, катіонні, неіонні) та деякими турецькими глинами, а саме: Самаш, Чанбансан, Цейлан, Хасандде та Кескін, щоб побачити їх властивості у стічних водах перед біоочищенням. Результати показали, що місцеві глини (Хасандде та Кескін) настільки ж ефективні, як і бентоніти (Самаш, Чанбансан і Цейлан). Ефективність глин у поєднанні з коагулянтами демонструє майже подібні результати – близько 90 %. Ефект коагулянтів FeCl_3 , FeSO_4 і CaO був подібним до результатів, отриманих з $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Ефективність полімерних матеріалів, особливо катіонних та аніонних полімерів, виявилася кращою, ніж при застосуванні глин [115].

Танін є біологічно розщеплюваним аніонним полімером. Танін як допоміжний коагулянт може бути потенційною заміною синтетичних аніонних полі-

електролітів у процесі очищення води. Махмут Озакарі, Айхан Сенгіл вивчали коагулятивні характеристики таніну, одержаного з валонії (рід морських водоростей класу Сифонових (Siphonophyceae) [116].

У дослідженнях Чи Янг Тех, Та Юнг Ву, Джун Чинг Джуань представлені результати перевірки немодифікованого рисового крохмалю та квасолі, а також екстракти з відпрацьованої пальмової олії, на стічних водах агоропромислового комплексу. Очищення дозволило знизити загальне число завислих речовин та ХСК [117].

Багато вчених вивчають синергічні властивості коагулянтів, таких як, натрію альгінат та сульфат алюмінію для обробки стічних вод, забруднених синтетичними барвниками [118].

П.А.Моуссас, А.І.Зубуліс проводили дослідження морфології поверхні поліферуму силікат сульфату (ПФСС), а також оцінювали ефективність коагуляції при обробці модельного розчину каолін-гумінової суспензії. У цілому, вважається, що ПФСС є ефективним коагуляційним реагентом, і його можна розглядати як перспективний варіант для обробки стічних вод, особливо для видалення фосфат-іонів [119].

Групою дослідників як коагулянт використовувалися зразки шахтних вод (у складі наявність катіонів Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} у діапазоні концентрацій 200-1000 мг/л та відносно високу концентрацію Fe^{3+} та Zn^{2+} -від 1500 до 45500 мг/л). Коагулянт виявився так само ефективним, як і комерційний коагулянт FeCl_3 , але в результаті наявності важких металів виключається його загальне використання без попередньої обробки [120].

Л.О. Коларик у своєму досліді довів, що магнетит, що обробляється лугом (Fe_3O_4), є відмінним твердим коагулянтом-адсорбентом, який є багаторазовим та здатен регенерувати. Він є ефективним для видалення кольоровості та каламутності води. Внаслідок прискореної кінетики коагуляції та особливо седиментації ця нова техніка у 3 – 6 разів швидша, ніж традиційний процес коагуляції-флокуляції [121].

Серед флокулянтів найбільш поширеними є синтетичні, які поділяють на: неіонні, аніонні та катіонні [73].

До неіонних флокулянтів належить широко відомий поліакриламід [122 - 124]. Найчастіше отримують цей флокулянт полімеризацією водних розчинів акриламиду (4 – 9 %) в окисно-відновному середовищі у присутності так званих ініціаторів: триетаноламіну, персульфату калію або амонію та гідросульфїту натрію [122].

Як аніонний флокулянт використовують, наприклад, поліакрилат натрію [125]. У процесі очищення природних вод із зависю кварцового піску, у роботі [126] запропонували використовувати продукт взаємодії поліакриламиду з поліметафосфорними або поліфосфорними кислотами в середовищі органічних розчинників, що змішуються з водою.

Флокулянт, до складу якого входять полімери та сополімери диалкіламінонеопентилметакрилатів, є досить стійкий, може тривало зберігатися та використовуватися для обробки як шламів, так і стічних вод [127]. Також, для різного типу вод можна застосовувати структуровані полісульфонієві сполуки [128], також складні сульфоетиллові ефіри метакрилової й акрилової кислот [129], натрієву сіль N-сульфамідофенілмалеїнамиду (при очищенні від змулених речовин) [130].

Група вчених досліджували крафт-лігнін з хвойної деревини, який був отриманий шляхом окислення азотною кислотою та сульфометилуванням. Продукт потім використовували як ефективний аніонний флокулянт для видалення катіонного барвника з модельного розчину [131].

Крім аніонних флокулянтів, для очищення води використовують катіонні. Так у роботі [132] пропонують синтезувати та використовувати полімери на основі кватернізованих акрилосечовин, або, як у джерелі [133] -флокулянти, отримані сополімеризацією кватернізованого метилхлоридом N-(1,1-диметил-3-диметиламінопропіл)-акриламиду з акриламідом у водному розчині. Як зневоднюючі агенти запропоновані флокулянти на основі полімерів диметиламі-

ноетилметакрилатадиметилсульфату та його сополімерів з акриламідом [134, 135], або N-(диетиламінометил)акриламиду [136] після взаємодії акриламиду, формальдегіду та диетиламіну.

У роботі [137] описано синтез та дію високомолекулярних катіонних флокулянтів, отриманих полімеризацією хлориду диметилдіаліламонію та акриламиду.

Хіроюкі Коно синтезував водорозчинні кватернізовані целюлози з різними ступенями заміщення. Результати вказують на те, що катіонна целюлоза може застосовуватися як багаторазові флокулянти для очищення стічних вод, отже, це екологічно безпечний спосіб видалення барвників з водних розчинів [138].

При очищенні стічних вод підприємств паперової промисловості та освітлення води з піском і глиною застосовують як коагулянти полімери або сополімери N-ізопропілакриламиду [139], або водні сольові дисперсії з акрилатів [140].

Як головні компоненти для сополімеризації при утворенні водорозчинних флокулянтів можуть використовуватися метилол(мет)акриламід, диацетонакриламід, (мет)акриламід, N-метил(мет)акриламід, N,N-диметил(мет)акриламід, (мет)акрилова кислота або її сіль, 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота або її сіль, вінілсульфонова кислота або її сіль, акриламід та сполуки з групи четвертинних метилхлоридів диметиламіноетилакрилату та диметиламіноетилметакрилату, 2-метил-5-вінілпіридин, 1,2-диметил-5-вінілпіридинійсульфат, полівініламіни або поліаміноєфірів [141 – 149].

Також у якості флокулянтів для очищення води можуть використовуватися четвертинні карбоксиамідні полімери [150], модифікований етилендіаміном поліакриламід [151], вінілпіримідинові або вінілімідазолінові полімери [152].

Часто, як і при застосуванні коагулянтів, для очищення води застосовують суміші, наприклад, флокулянтів та неорганічних солей:

– водорозчинного високомолекулярного поліакриламід, водних розчинів неорганічної солі (який не розчиняє поліакриламід) та поліетиленгліколю [153];

– порошкоподібний водорозчинний полімер (полі(мет)акриламід, полі(мет)акрилова кислота, аміноетил(мет)акрилат), порошок водорозчинної неорганічної сполуки (хлориди натрію, калію та амонію, нітрат калію, сульфат магнію) та органічну сполуку з температурою кипіння більше 150 °С (олеїнова, лінолева та нафтеніва кислоти, силіконове масло, поліетиленполіамін) [154].

Широко застосовуються інші композиції: нанокомпозити на основі поліакриламід/графена [155]; поліакриламід і полі(N, N-диметилакриламід) з нанокристалами целюлози [156].

Б. Тассінарі, С. Дохерті, І.В. Марисон досліджували властивості флокулянтів з нафтових часток. Нафтові частинки флокулюють при рН 5-9 і було продемонстровано, що для флокуляційної активності необхідна їх незмінна структура. Це дослідження показує, що нафтові частинки мають потенціал бути новими, природними, стійкими кандидатами у флокулянти для обробки води [157].

Рахул Рахул, Уша Джа, Гаутам Сен, Суміт Мішра синтезували карбоксиметил інουλін шляхом включення карбоксиметильних груп в інулінну структуру [158].

Нові флокулянти на основі амфотерного амілопектину, які визнані ефективними для очищення стічних вод та промислових стоків, розроблені у роботі [159].

Дослідники показали рівень зменшення каламутності при застосуванні гібридного коагулянта В4 (хлорид поліалюмінію та хлорид заліза, поліакриламід) у різних співвідношеннях складових компонентів [160].

Основна мета дослідження [161] полягала у оцінці ефективності очищення води із застосуванням сульфату целюлози як флокулянта, альтернативного звичайним [161]. Так само альтернативними вважають свої флокулянти на основі гідролізованих полівінілових спиртів автори роботи [162].

Ефективний полімерний флокулянт був синтезований [163] із суміші поліакриламідів та декстрину. Флокуляційні властивості хлориду полідіалілдиметиламонію (polyDADMAC), отриманого з крохмалю, досліджувалися у роботі [164]. Донгшень Ван, Хунсяо Танг досліджували залізовмісні неорганічні полімерні флокулянти. Три види кремнезему обробляли та використовували як модифікатори полімерного силікату. Результати експерименту показують, що ступінь освітлення в основному визначається типом введеного кремнезему та співвідношенням Si/Fe. Розглядалися також коагуляційні властивості вищих полізалізосилікатів [165].

У роботі [166] досліджено дію синтезованих флокулянтів, а також флокулянтів виробництва фірм “Штокгаузен” типу “Праестол” та “Сіба” типу “Перкол”, “Цитаг” та “Магнофлок” та проведена серія дослідів з оцінки ефективності комбінованого застосування деяких з вищеназваних флокулянтів та сульфату алюмінію [166].

На ринку України асортимент синтетичних флокулянтів досить широкий, однак, проблема пошуку нових ефективних реагентів досі залишається гострою. Цьому сприяють і цінова політика на полімери, їх висока токсичність. Як наприклад, у випадку поліетиленіміну, який є високоефективним флокулянтом, однак має токсичні та кумулятивні властивості, які зростають при зменшенні його молекулярної маси. Поліакриламід (ПАА) вітчизняного виробництва – малотоксичний, однак і неостаточно ефективний для багатьох видів стоків (з негативно зарядженими золями і т.п.). Це стосується і катіонного флокулянта – ВПК – 402 (полідиметилдіаліл-амонійхлорид), що вироблявся в Росії [167].

Найкращими флокулянтами для очищення стічних вод є катіонні полімери з високою молекулярною масою ($M=10^4-10^7$), які найчастіше є полімерними четвертинними амонійними солями або поліамінами [73], для зневоднення осадів - флокулянти на основі катіонованих поліакриламідів [122], або частково гідролізований ПАА.

1.2 Реагентні методи пом'якшення та знесолення води

Найчастіше при очищенні води з високою мінералізацією необхідно скорегувати її сольовий склад, тобто провести пом'якшення та знесолення. Це необхідні етапи як підготовки питної води, так і при використанні джерел водопостачання із підвищеним рівнем жорсткості та мінералізації води, а також – для замкнених водоциркуляційних систем у промисловості [56].

Для створення схеми раціонального використання водних ресурсів та водопідготовки визначаючим чинником є початковий хімічний склад води та нормативні значення показників якості води після очищення, а також економічна обґрунтованість вибору тієї чи іншої схеми очищення, або комплексу схем [168].

Пом'якшення – це видалення з води кальцію та магнію - катіонів жорсткості, яке може здійснюватися багатьма способами: реагентним, термічним, іонного обміну, діалізу, а також комбінованим, що включає поєднання двох та більше методів [169–171]. Реагентне пом'якшення – обробка спеціальними реагентами з утворенням малорозчинних сполук з катіонами жорсткості, які надалі видаляються із застосуванням освітлювання, відстоювання, фільтрації [169]. Залишкова жорсткість води знижується до $0,5 - 1,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ [170].

Основним завданням при розробці технології пом'якшення води з використанням реагентів є інтенсифікація роботи споруд та проведення процесу при більш низьких температурах [172]. Автором [173] вивчено осадження іонів жорсткості за допомогою гідроксиду натрію із гідрокарбонатних вод при рН 11. У перші 10 хвилин швидкість осадження – максимальна, підвищення температури прискорює цей процес, збільшення іонів магнію – уповільнює, додавання $\text{Fe}(\text{OH})_3$ збільшує ступінь вилучення іонів жорсткості (при рН 11,5).

Можливе пом'якшення і при температурі близько 20°C , використання $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH , поліакриламід у підвищує ефективність процесу [174].

У багатьох роботах описується використання вапна або його комбінації з содою для пом'якшення [175, 176]. Деякі вчені використовують попередню дегазацію (для зниження CO_2 у воді), а після реагентного пом'якшення [176] – аерацію (для покращання смаку). Знизити карбонатну жорсткість можна при додаванні HCl або інших сильних кислот без зниження значень $\text{pH} < 6$ [177].

Досягти значно кращого ефекту пом'якшення води можливо при застосуванні двох та більше реагентів. У роботі [178] воду обробляли комбінацією реагентів: фосфат натрію, гіпс, дифеніламін. Розчин вводять в кількості 0,5 – 2 % від об'єму води, що обробляється. Обробка води дозволяє повністю усунути загальну і карбонатну жорсткість, знизити вміст іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , а також SO_4^{2-} , Cl^- і в 4 рази підвищити швидкість пом'якшення води [178].

Також можливе використання суміші вапна, соди, гідроксиду натрію, сірчанокислого та хлорного заліза, поліакриламід у [179]. Як присадку у воду додають суспензію тонкозмеленого кам'яного вугілля або золи, які є відходами роботи обладнання котельні.

У заявці [180] запропоновано спосіб пом'якшення води з солями тимчасової жорсткості, який включає її нагрів і висадження вказаних солей. Нагрів води здійснюється шляхом змішування з рециркуляційною гарячою водою.

Досить новий метод – з використанням нітрату амонію, який при введенні у воду утворює проміжні речовини (нітрити) з катіонами кальцію і магнію. Бікарбонат амонію, що утворюється як побічний продукт реакції, гідролізується. При подальшій обробці води постійним електричним струмом нітрити кальцію і магнію розкладаються з утворенням малорозчинних гідроксидів [181].

Доведено [182, 183] можливість одночасного пом'якшення і знезалізнення природної води для питних цілей. Метод [183] реалізується у вихровому реакторі та механічних фільтрах з використанням лужного реагенту.

При реагентному пом'якшенні води поряд з основними реагентами використовують коагулянти та флокулянти [184]. Найбільш широко розповсюджені сполуки заліза та алюмінію [185]. Їхнє застосування дозволяє отримати сприят-

ливу для фільтрування структуру осаду та можливість проведення технологічних процесів при температурі нижче 5 °С.

Підвищити швидкість осадження змулених речовин при збереженні аналогічного ступеню пом'якшення запропоновано спосіб обробки води, який включає її нагрівання, обробку флокулянтном, подачу в освітлювач, введення вапна з послідуєчим освітленням у шарі змуленого осаду. Як флокулянт використовують гідролізований поліакрилонітрил [186].

Встановлена висока коагуляційна здатність алунітової породи та флокулятивна водорозчинного полімеру КО – 3 (з відходів) при низьких температурах [187].

Серед методів пом'якшення природних вод найбільш екологічними є: декарбонізація вапнуванням і водень-катіонування з “голодною” регенерацією [188].

У заявці [189] запропоновано спосіб пом'якшення води, що включає введення хімічного реагенту і послідуєче відділення осаду флотацією. В якості хімічного реагенту використовують продукт взаємодії таллового пеку і рідкого скла у масовому співвідношенні 1:0,32 – 0,66.

У роботі [190] розроблено метод реагентної обробки води при температурі 50–70 °С. При цьому окремо та у різних співвідношеннях використовувалися $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ та один з видів поліелектролітів. Ефективність очищення близько 90 % забезпечувалася при використанні двох композицій $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaAl}(\text{OH})_4$.

Спосіб, запропонований в [191], призначений переважно для видалення з води солей кальцію. Вода, що підлягає пом'якшенню, подається в кристалізатор, в який також дозуються мікрочастинки силікату натрію з розміром не більше 15 мкм (вони являють собою центри кристалізації), а також реактиви із групи NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та ін. У результаті на поверхні мікрокристалів відбувається утворення комплексів, до складу яких входять іони кальцію, магнію. Далі вода надходить у фільтр, в якому кристалопоподібні утворення відділя-

ються. Концентрат обробляється на сепараторі, з якого кристали частково видаляються, а частково вертаються в кристалізатор.

У роботі [192] в якості реагенту пом'якшення був обраний препарат, який є витяжкою з морських водоростей у 20 %-ному розчині луку (Hydro-X), який забезпечує повне очищення води від Ca і Mg, і токсичних мікродомішок, у тому числі Fe і Sr. Лужні реагенти Hydro-X застосовували також для пом'якшення висококремністих вод [193].

Запропоновано спосіб реагентної каталітичної обробки циркулюючої води у системі водопідготовки, при якому в контур рециркуляції включається вузол, що містить каталітичний матеріал, основним компонентом якого є Si_3O_{12} . Він має аніонну активність та разом з Fe_2O_3 і Ca_3Cl_2 входить до складу $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [194]. При використанні методу відбувається швидке видалення відкладень солей жорсткості з поверхонь.

Для пом'якшення води у домашніх умовах запропоновано використовувати окремо або у вигляді сумішей лимонну, акрилову, малеїнову, сульфонову або фосфонову кислоти або їхні солі [195, 196].

Для пом'якшення підземних вод із високою жорсткістю автори роботи [197] нагрівали воду у змуленому шарі силіцированого кальциту з наступною фільтрацією.

Фірмою BAYER (Німеччина) [198] запропоновано засіб зменшення жорсткості води, що використовується в оборотному теплопостачанні. Засіб дозволяє зменшити вміст солей кальцію за рахунок утворення малорозчинних фосфатів. Засіб виготовляють у вигляді пресованих таблеток, які занурюють у воду, що очищується, і мають тривалу дію.

До інших методів, що дозволяють інтенсифікувати процеси пом'якшення води, відносять процеси, в яких у воду вносяться затравочні матеріали, такі як попередньо сформовані зерна CaCO_3 [199–201], CaSO_4 [201, 202], кристали арагоніту [203], кристали кварцу [200], кристали гранату [200], пісок [204], частки металу [205], порошкоподібний магнетит [206].

Крім розробки нових методів пом'якшення води, рядом компаній проводяться вдосконалення схем пом'якшення води, апаратно, або зміною послідовності стадій [207 – 209].

До переваг методу реагентного пом'якшення води належать дешевизна та простота апаратного оформлення. Найменш дорогими та найбільш доступними реагентами є сода та вапно.

Очищення водних розчинів від сульфатів проводиться з використанням наступних реагентів: осадження вапном [210], солями барію [211], співосадження з карбонатом кальцію [212], видалення у складі гідросульфоалюмінатів кальцію [213]. Найбільш ефективно їх осадження оксидом або гідроксидом барію [211, 214 – 216], також хлоридом кальцію (з відходів виробництва хлористого кальцію) при підвищених температурах [217]. Недоліки застосування вапна для видалення сульфат-іонів - висока розчинність гіпсу, як наслідок, - неможливість досягнення ГДК; барієві реагенти токсичні, дефіцитні, мають високу вартість, можливе виділення сірководню при застосуванні сульфиду барію, карбонат кальцію вимагає високих витрат вапна і вуглекислого газу. Цих недоліків не має метод осадження сульфату кальцію у вигляді гідросульфоалюмінатів кальцію [218, 213].

Нейтралізація стічної води і введення реагенту – гідроокису алюмінію аморфної структури, який утворюється із кислого розчину алюмінієвої солі [219], – забезпечує очищення високозабруднених сульфатом натрію стічних вод. При сумісному використанні алюмінієвого коагулянта і вапна ступінь очищення досягав 77,5 % при оптимальних співвідношеннях реагентів [220].

При застосуванні в якості коагулянтів оксихлоридів алюмінію [221, 222] перевага віддавалась високоосновному оксихлориду алюмінію $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, оскільки при використанні низькоосновного оксихлориду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ або $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ відбувається забруднення води хлоридами. Поліакриламід (10 мг/дм^3) і хлорид поліалюмінію (200 мг/дм^3) у ході коагуляції/осадження стічних вод, що містять сульфати, показали високу ефективність, однак, тільки при комплексному використанні [223].

Відсутність вторинного забруднення води та висока реакційна здатність, зручність приготування і дозування показують привабливість застосування коагулянта оксисульфат алюмінію для осадження сульфатів [82].

Проведені лабораторні і дослідно-промислові дослідження підтвердили техніко-економічні переваги використання поліоксидхлоридів алюмінію не тільки в процесах водопідготовки для господарсько-питних цілей, але і для очищення ряду категорій виробничих та промислово-зливних стічних вод від сульфатів [224, 225].

Використання природної води без попереднього кондиціонування в системах охолодження призводить до передчасного виходу з ладу теплообмінників, конденсаторів, трубопроводів через накипоутворення та осадковідкладення. Найчастіше для зменшення негативних наслідків цих процесів використовують вапно, луг та соду або їх суміші [226, 227].

Комбіноване застосування гідроксоалюмінату натрію РИКС–А0 [228 – 239] із вапном та лугом дозволяє успішно вирішувати проблему стабілізаційної обробки води щодо накипоутворення. При використанні гідроксоалюмінату натрію відбувається суттєве підвищення залишкової лужності води та зростає залишковий вміст алюмінію у пом'якшеній воді [240], концентровані розчини гідроксоалюмінату натрію нестабільні, розведені розчини – гідролізуються з утворенням нерозчинних шламів.

У сучасних методах кондиціонування води, таких як: іонний обмін, нанофільтрування, зворотній осмос, електродіаліз – реагентні методи пом'якшення води займають важливе місце. У випадку застосування іонного обміну та мембранних методів очищення води утворюються рідкі відходи, які складно переробляти. Дані методи необхідно використовувати хоча б з попереднім освітленням води. При застосуванні реагентних методів освітлення та пом'якшення води домішки виділяються у вигляді нетоксичних нерозчинних осадів, які після зневоднення на фільтр-пресах можна використовувати для виробництва будівельних матеріалів або розміщувати на звалищах. Крім того, очисні споруди, що застосовуються при реагентному кондиціонуванні води, ха-

рактизуються високою продуктивністю, простотою обслуговування, високою ефективністю, що забезпечує низьку собівартість очищення води.

З іншої сторони, класичні технології реагентного пом'якшення води мають свої недоліки [232, 233]. Алюмініймісткі коагулянти, де сполуки алюмінію знаходяться в стабільному стані в лужному середовищі [241 – 246] діють як ефективні пом'якшувачі води, сприяють ефективній коагуляції домішок та глибокому пом'якшенню води. При цьому виникає можливість впливати на залишкову лужність води та вміст іонів алюмінію [30].

1.3 Іонний обмін та його застосування на різних етапах процесу водопідготовки та водоочищення

Іонний обмін знайшов широке застосування для пом'якшення та демінералізації води, видалення електролітів, очистки стоків від амінокислот, виділення цінних або шкідливих речовин із стічних вод різних виробництв, розділення сумішей схожих за властивостями речовин і тд. Процес іонного обміну йде між твердою фазою (іонообмінник) та рідкою фазою в іонообмінних колонках, також він є оборотним. Основні тенденції розвитку методів знесолення води іонами включають розробку способів скорочення витрат реагентів, створення безстічних технологічних процесів, застосування іонообмінників для очистки води від органічних речовин та її знесолення, а також рішення, які дозволяють підвищити якість знесоленої води [247]. При комплексному іонообмінному пом'якшенні води застосовують різноманітні іонообмінні матеріали – катіоніти, аніоніти та поліамфотерні іонообмінники. Їх склад та методи отримання характеризуються великою різноманітністю [248 – 253].

У багатьох роботах [254 – 257] були зроблені порівняльні дослідження ефективності пом'якшення води окремими катіонітами з розповсюдженим вітчизняним катіонітом КУ–2. У роботі [254] розглянули глибоке пом'якшення вихідної мінералізованої води методом багатоступінчатого натрій-катіонування

на сучасних синтетичних вітчизняних катіонітах (таких як КБ – 4 та ін.), автори [255, 256] досліджували волокно ВІОН, що відноситься до сильнокислотних катіонітів та рекомендували використовувати волокно ВІОН КН–1 для до пом'якшення води в процесі водопідготовки.

Волокнистий іоніт ФІБАН К – 1 у роботі [257] порівнювався з сильнокислотним і гранульним КУ–2 з метою пом'якшення води. На вітчизняних виробництвах часто застосовується катіоніт КУ–2–8, отже, багато науковців досліджують саме його властивості, особливості використання [258 – 261] та регенерації [262 – 270]. Авторами [271] проведено сорбцію модельних розчинів токсичних іонів металів на іонообмінній смолі КУ–2–8 в колонці.

У роботах [272, 273] наводяться порівняльні характеристики смоли "Пьюролайт" С – 100", сульфовугілля СМ – 1 і катіоніту КУ–2–8, що демонструють явну перевагу смоли С–100 у порівнянні зі своїми аналогами. Робоча обмінна ємність для смоли С–100 становить 1184,2 мг-екв/дм³, у той час, як у сульфовугілля СМ – 1 – 230 мг-екв/дм³, у смоли КУ–2–8 – 900 мг-екв/дм³.

Науковцями [261] вивчено процеси сорбції іонів жорсткості із модельних розчинів і артезіанської води у присутності іонів заліза (III) на катіонітах КУ–2–8 і Aqualite К – 100FC.

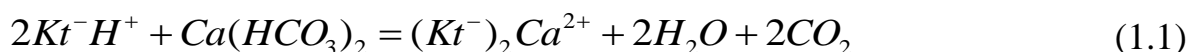
Результати проведених порівняльних досліджень ступеня чистоти, фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей імпортованих і вітчизняних іонообмінних матеріалів стосовно до використання в локальних установках малої та середньої продуктивності показали, що оптимальними характеристиками відрізняються катіоніти виробництва компанії Dow Chemical – Dowex Marathon С і Dowex HCR – S, а також катіоніт Еколайт СК, вироблений НПО "Екософт". Останній практично не поступається за своїми властивостями катіонітові Dowex HCR–S, істотно перевершує катіоніт КУ–2–8 і може бути ефективно використаний у локальних установках водопідготовки [272].

Метод пом'якшення води, що застосовується у виробництві харчових продуктів, з використанням слабокислих іонообмінних смол, дозволяє видалити не тільки карбонати, але й ряд компонентів інших видів [273].

Промислові зразки слабокислотних катіонітів, синтезованих на основі сополімеру стиролу та акрилової кислоти гідроксидом натрію та хлориду кальцію, тестувалися у роботах [274 – 276].

У процесі експлуатації у фільтрах другого ступеня та фільтрах змішаної дії установок знесолення води сильноосновні аніоніти "отруюються" гумусовими речовинами, сполуками заліза і полімерною кремнієвою кислотою. У роботі [277] вивчено рівновагу $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^-$ на сильноосновних аніонітах.

Одним із перспективних напрямків стабілізаційної обробки води є її іонообмінне пом'якшення. При пропусканні води через слабокислотний катіоніт в кислій формі відбувається не лише її часткове пом'якшення, але і повне вилучення гідрокарбонат-іонів (лужність знижується до нуля) за рахунок часткового підкислення [278, 279].



де Kt^- – фрагмент катіоніту з функціональною групою.

У технологіях іонообмінного пом'якшення та знесолення води при підготовці її для водогрійних котлів слабокислотні катіоніти практично не використовують [280] із-за високої постійної жорсткості їх у кислій формі, а у Na^+ -формі неможлива їх регенерація розчинами хлориду натрію.

Катіоніт Dowex MAC – 3 досить ефективно використовували в кислій та Na^+ -формі [2, 10].

У роботі [281] вивчено умови формування стаціонарного фронту сорбції іонів Co^{2+} і Cu^{2+} при їх поглинанні в динамічному режимі на катіоніті КБ – 2Е – 10 в Na -формі [282].

Науковцями [283] досліджено вплив рН, температури, іонної сили, структурних форм іонітів на вибірковість сорбції метіоніну. Найбільшою виборчою сорбцією метіоніну володіє менш регулярний поліконденсаційний катіоніт КУ – 5. Авторами роботи [284] гелевим методом синтезовано сферично гранульований титан фосфат складу $\text{TiO}_{1,25}(\text{OH})_{0,47}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,77}(\text{HPO}_4)_{0,13} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ (СГТФ) і приготовлені його Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} іон-заміщені форми. Іонний обмін деяких

двовалентних катіонів металів (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) СГТФ-Na, СГТФ-Mg і СГТФ-Ca вивчався в статичних і динамічних умовах (колонка). Показано, що сферично гранульований титан фосфат може бути рекомендований для відділення і селективного видалення деяких токсичних двовалентних катіонів з індустріальних відходів і забруднених природних вод.

Авторами [285] була вдосконалена технологія знесолення води методом іонного обміну. Були приведені і описані дві провідні протиточні технології Schwebbett та UPCORE. З'ясовано, що незважаючи на свої подібності, технології Schwebbett і UPCORE мають принципові відмінності і їх доцільно застосовувати для різних цілей знесолення води [285].

Вченими [286] вивчені властивості вітчизняного слабокислого катіоніту КМА та встановлено можливості його застосування для нейтралізації та пом'якшення вод середньої жорсткості, лужності та мінералізації. За результатами дослідження катіоніт КМА є аналогом МАС – 3.

У технології іонообмінного пом'якшення води велике значення має регенерація іонообмінників. Залежно від природи агенту, який застосовують для регенерації іонітів, розрізняють хімічну (реагентну), термохімічну та електрохімічну регенерацію. Найбільшого поширення завдяки високій ефективності, універсальності, простоті та доступності набула хімічна регенерація [56]. Для хімічної регенерації застосовують розчини мінеральних кислот, лугів, солей, органічні розчинники.

У роботі [287] визначається ступінь регенерації катіонітів (КУ–2–8, КУ – 36, СУ, КБ – 4П – 2) та аніонітів (АН – 36, АН – 63, АН – 64, ЕДЕ – 10П, АВ – 17 – 8) в залежності від витрати відповідних реагентів оптимальної концентрації.

Використання розведених розчинів кислот, кухонної солі та лугу створює великі ускладнення для утилізації відпрацьованих реагентів. Використання протиточних методів регенерації або послідовної регенерації одним і тим же розчином спочатку іонообмінних фільтрів II ступеня, а потім фільтрів I ступеня дозволяє скоротити питомі витрати реагентів, але не вирішує задачі їх повної

утилізації [288]. У роботі Мартинової [289] рекомендовано використання більш концентрованих розчинів сірчаної кислоти з тим, щоб час контакту розчину з катіонітом був значно менший часу, протягом якого сульфат кальцію зберігається у вигляді пересиченого розчину.

Авторами [290] досліджений вплив орієнтації електричного поля та щільності струму, швидкості потоку та концентрації розчину H_2SO_4 на ефективність процесу регенерації катіонообмінної смоли КУ–2–8 в постійному електричному полі.

Для отримання високочистої води було використано електрохімічну регенерацію іонообмінних смол в електродіалізаторах [291].

У практиці водопідготовки котелень для глибокого пом'якшення води традиційно застосовують технологію натрій-катіонування на сульфокатіонітах вітчизняного або закордонного виробництва [292]. Використання сульфокатіонітів у стандартних паралельноточних фільтрах дозволяє знизити загальну жорсткість води до $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$ в одноступінчастому процесі та до $0,01 \text{ ммоль/дм}^3$ – натрій-катіонуванням у дві стадії. Одним з найбільш перспективних методів одночасного видалення карбонатної жорсткості, лужності та часткового знесолення води для котелень є її обробка на карбоксильних катіонітах, які регенеруються сірчаною кислотою [293].

При використанні низькоосновного аніоніту DOWEX Marathon можна ефективно вилучати хлориди і сульфати з води, при цьому іоніт можна регенерувати при мінімальному надлишку лугу [294].

Для видалення нітратів з води найчастіше використовується метод іонного обміну. Воду, що містить нітрати, пропускають через шар високоосновного аніоніта в Cl^- -формі з наступною регенерацією розчином хлориду натрію [295]. Іноді рекомендують для регенерації іоніту використовувати водні розчини NaHCO_3 [296].

У процесі вилучення нітратів з водних розчинів використовують аніонообмінні смоли: неселективні аніоніти Purolite A – 100, Purolite A – 847 та нітрат-селективний аніоніт Purolite A – 520E [297], селективні аніоніти Purolite A –

520E, Purolite A – 300 [298], IONAC SR – 7 та Imac HP – 555 [299, 300]. Використання аніоніту Amberlite IRA 900 дозволяє розділяти хлориди та нітрати [301]. Автори Загребського університету, Хорватія [302], пропонують використовувати бактеріальну культуру, що прикріплюється до нітрат-селективного аніоніту Lewatit M600, для вилучення нітратів з поверхневих вод.

Отже, найбільш простим та надійним методом очищення води від нітратів є іонний обмін. Проте в даному процесі недостатньо вивчено процеси регенерації іонітів та утилізації отриманих при цьому елюатів.

Тому в роботах [303 – 306] вивчено процеси вилучення нітратів із води на високо- та низькоосновних аніонітах в сольовій формі, таких як, наприклад, АВ – 17 – 8, DOWEX Marathon WBA та визначено умови їх регенерації з отриманням із відпрацьованих розчинів корисних продуктів.

1.4 Електрохімічні методи очищення води

Для очищення стічних вод часто застосовують електрохімічні методи як альтернативні методам іонного обміну та реагентної обробки води, що дозволяють отримувати цінні продукти за допомогою відносно простих технологічних схем очищення, без застосування дорогих та дефіцитних хімічних реагентів. Електрохімічна очистка стічних вод базується на процесах анодного окислення та катодного відновлення, електрофлокуляції, електрокоагуляції та електродіалізу. Але головним недоліком цих методів є велика витрата електроенергії.

Електродіаліз на іонообмінних мембранах є одним із найбільш ефективних і екологічно чистих методів знесолення природних вод, очищення стічних вод, одержання надчистої води, поділу електролітів і неелектролітів. Головним недоліком електролізу є концентраційна поляризація, яка обмежує густину струму [307].

Метод електродіалізу доцільно використовувати для знесолення води із вмістом солей від 2,5 до 10 г/дм³, отримуючи воду із солевмістом не нижче

500 мг/дм³. До апарату може поступати вода із такими якісними показниками: вміст змулених речовин – не більше 2 мг/дм³; кольоровість – до 20 град; окислюваність – до 5 мгО₂/дм³; вміст заліза – до 0,1 мг/дм³ [56].

Останнім часом фахівцями в галузі очищення вод електрохімічними методами проводиться вдосконалення електрохімічних комірок з метою підвищення ефективності процесу знесолення води [308 – 317].

Методи електродіалізу застосовуються при підготовці води, у тому числі особливо чистої. Дані методи забезпечують глибоке видалення органічних і неорганічних сполук при низьких енерговитратах [318 – 321]. Спосіб [321], запропонований авторами, призначений для використання у технологіях одержання особливо чистої води. Пристрій має ємність, на протилежних сторонах якої встановлені анод і катод, простір між ними розділений катіоноактивними та аніоноактивними мембранами, що чергуються.

Колективами авторів [322, 323] був вивчений процес електрохімічного пом'якшення кальцієво-магнієвої води в трубчастому електролізері з керамічною розподільчою мембраною.

Оскільки використання процесів знесолення і пом'якшення пов'язано з високими енерговитратами, запропоновано [324] попередньо застосовувати стадію видалення катіонів кальцію та магнію з використанням катіонообмінних мембран двох типів, тоді загальні витрати з використанням стадії електродіалізу істотно зменшуються.

При використанні електродіалізу винакає проблема засмічення аніоно- та катіонообмінних мембран в процесі очищення води, наприклад, з утворенням карбонатно-кальцієвих відкладень. Вивчаються умови утворення відкладень, а також їхній склад [325 – 328]. Ефективність видалення відкладень із застосуванням регенерації мембран може бути збільшена більше ніж на 20 % [329].

В експериментах [330] розроблявся метод видалення сульфат амонію у процесі електродіалізу стічних вод від виробництва акрилонітрилу, а у роботі [331] цей метод застосовувався для видалення мікробного забруднення.

Розроблена схема устаткування із застосуванням методу низькотемпературного плазмового (люмінесцентного) електролізу [332] для очищення та тонкого доочищення промислових стічних вод від органічних і неорганічних забруднень до рівня норм ГДС.

Електродіалізатори широко застосовують для опріснення солонуватої води або для одержання водних розчинів NaOH із водних розчинів солей натрію (NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄). Зазвичай використовують велике число послідовно розташованих комірок для електродіалізу [333 – 336].

Відомо декілька технічних рішень, направлених на виділення сірчаної кислоти із відпрацьованих регенераційних розчинів Н-іонітових фільтрів і наступного її використання для регенерації тих самих фільтрів [251, 337 – 342].

Для переробки відпрацьованих регенераційних розчинів електродіаліз використовують переважно для отримання кислот та лугів із розчинів солей [323, 343, 327], однак, при кислій регенерації катіонітів утворюються кислі розчини солей, а при регенерації аніонітів – основні розчини солей, що ускладнює процес електродіалізу. Ефективність електролізу кислих або лужних регенераційних розчинів, в порівнянні з нейтральними, в двох-, трьох- та чотирьохкамерних електролізерах оцінена у роботах Гомелі М.Д. та Шаблій Т.О. [344 – 348].

Автором [349] запропоновано метод електрохімічного очищення води від політантів, які здатні коагулювати домішки внаслідок утворення між ними замкнених гальванопар, шляхом фільтрування через завантаження з окисно-відновними властивостями.

У роботі [350] вивчено закономірність окиснення заліза в електролізерах з різними видами електродів (плоских та гострих) в горизонтальному положенні при різних напругах струму. Кращі умови окиснення забезпечуються в електролізері з плоскими електродами, розташованими на відстані 0,04 – 0,05 м. При більших відстанях зростає опір і електроенергія перетворюється на теплоту.

Безхлорне знезараження стічних вод від патогенних організмів пропонується проводити електрохімічним методом при змінному струмі низької напру-

ги та електродів зі сталі або вуглецю. Визначено, що безхлорна електрохімічна дезинфекція змінним струмом з використанням сульфату амонію в якості електроліту є ефективним методом для знезараження води, забрудненої *E. coli B.* і *S. typhimurium* [351].

У роботі [352] наведено принцип дії та процеси, що відбуваються під час роботи установок для електрохімічного очищення стічних вод з використанням розчинних та нерозчинних електродів. Також проаналізовано небезпечні чинники, які виникають при експлуатації установок та заходи і засоби їх безпечної експлуатації.

Авторами [353] проведено дослідження очищення стічних вод «Коломийського м'ясокомбінату» за допомогою природного монтморилоніту, модифікованого гідроксидом заліза в процесі електрофлотокоагуляційної обробки, після якої додавали сорбент – бентонітову глину. Запропоновано технологічну схему очистки стічних вод з ефективністю очищення до 99,7 %.

У роботі [354] авторами було представлено спосіб вилучення іонів міді та срібла з відпрацьованих біологічно активних водних середовищ шляхом пропускання крізь сорбент. Попередньо здійснювали стадію електрохімічного відновлення іонів металів, що передбачали вилучення іонів міді до концентрації 60 мг/дм³ з наступною катіонітною обробкою до значень гранично допустимих концентрацій (ГДК), вилучення іонів срібла до концентрації 4,5 мг/дм³ з наступною катіонітною обробкою до значень ГДК.

Запропоновано безреагентну технологію пом'якшення води, яка базується на зміні рН води електрохімічним методом в електролізері, що розділяє анодну і катодну частину діафрагменою тканиною ТЛФ – 2 з продуктивністю 5 м³/год. Отже, запропонована технологія дозволить пом'якшити воду на виробництві і збільшить життєвий цикл устаткування [355].

Очистку гальванічних стічних вод шляхом гальванокоагуляції на прикладі очищення стічних вод, що містять хром (VI), запропоновано у роботі [356]. Потік води, що потрібно очистити, пропускається через фільтр, який складається

ся з пористого катода (активоване вугілля) та магнієвого анода. Ефект очищення складає 98 – 99 %.

У роботі [357] запропоновано спосіб непрямого електрохімічного окислення ароматичних сполук у коаксиальному електрохімічному реакторі. Доведено, що має місце процес непрямого окислення органічних речовин електрогенерованими метастабільними продуктами, оскільки, перетворення органічних речовин на електродах реактора не відбувається, а реалізуються електродні процеси за участю води.

Авторами [358] розглянуто проблеми знезараження питної води і стічних вод за допомогою комплексного автоматизованого електролізного агрегату для виробництва аноліта і феррата, показана його екологічна і енергетична ефективність, принципи функціонування і конструктивні рішення модулів.

1.5 Біологічні методи очищення води

Біологічне очищення стічних вод передбачає практично повне розкладання органічних сполук у воді. Сутність її полягає у здатності мікроорганізмів за певних умов в процесі життєдіяльності розщипляти багато органічних сполук до кінцевих продуктів (води, CO_2 , нітрату сульфат-іонів) та видаляти їх зі стічних вод (промислових, комунально – побутових, тощо). За існуючими нормами, вміст органічних речовин в очищеній воді не повинен перевищувати 10 мг/л [360].

Біологічні методи очищення стічних вод класифікують за типом мікроорганізмів, які беруть участь у розкладанні органічних сполук, на аеробні та анаеробні. Деградація органічних речовин за допомогою мікроорганізмів в аеробних та анаеробних умовах здійснюється за різними енергетичними балансами сумарних реакцій [361].

Аеробні способи вважаються більш надійними, краще вивченими та є основою дії багатьох сучасних очисних споруд. Аеробна мікробна фауна активно-

го мулу систем аеробного очищення води представлена винятковим біорізноманіттям, в активному мулі показана присутність бактерій родів *Paracoccus*, *Caulobacter*, *Hyphomicrobium*, *Nitrobacter*, *Acinetobacter*, *Sphaerotilus*, *Aeromonas*, *Cytophaga*, *Flavobacterium*, *Flexibacter*, *Halisomenobacter*, *Corynebacterium*, *Microtrix*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus* [360-362].

Існують дві великі групи аеробних процесів біоочищення:

- екстенсивні – методи з очисткою в умовах, близьких до природних, безпосередньо не пов'язані з керованим культивуванням мікроорганізмів: поля зрошення, поля фільтрації, біостватки.

- інтенсивні – методи з очисткою у штучно-створених умовах, в основі яких лежить діяльність активного мулу або біоплівки, тобто природне виникнення біоценозу, що формується на кожному конкретному виробництві залежно від складу стічних вод обраного режиму очищення [363].

Процес окислення у стічних водах буде залежати від вмісту і структури всіх розчинених органічних речовин. Багато вітамінів і катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} відносяться до числа речовин-активаторів, що підвищують ферментативну активність, а, наприклад, солі важких металів, синильна кислота, антибіотики є інгібіторами ряду реакцій. Порядок окислення речовини позначається на тривалості очищення стічних вод [364-365].

Робота [366] показує, що за кордоном великого поширення набули методи біологічного очищення стічних вод від біогенних елементів, які мають відносно низьку вартість та достатньо високу ефективність. На жаль, на переважній більшості очисних споруд України не передбачені заходи з видалення сполук N та P.

Біологічне видалення азоту за класичною схемою полягає у послідовному проведенні процесів нітрифікації-денітрифікації. Біологічна очистка стічних вод від сполук фосфору ґрунтується на здатності певних груп бактерій (переважно роду *Acinetobacter*) в штучно створених екстремальних умовах (досягаються при зміні зон, в яких перебувають бактерії, з анаеробних на аеробні) вилуча-

ти з рідкої фази значно більші кількості фосфору, ніж це потрібно для утворення клітинної структури [366].

Існують два основних варіанти запровадження методу комплексного біологічного видалення сполук N та P на міських очисних спорудах: будівництво нових споруд або реконструкція діючих.

Обираючи варіант, потрібно зважати на складний фінансовий стан підприємств водопровідно-каналізаційного господарства України. Тому, за таких умов реконструкція діючих споруд (наприклад, коридорних аеротенків) є більш перспективним варіантом запровадження біологічного методу очищення стічних вод від біогенних елементів на міських очисних спорудах [367].

Існує досить багато схем, за якими можна проводити переобладнання аеротенків під технологію видалення азоту та фосфору. За розташуванням денітрифікатора вони поділяються на схеми із кінцевою, попередньою денітрифікацією та комбіновані. Серед них можна виділити такі, що головною метою мають видалення азоту методом нітри-денітрифікації, а дефосфотування в них носить характер другорядного, залежного від основного процесу, та ті, в яких дефосфотування відбувається одночасно з денітрифікацією в незалежному режимі [368, 369].

Глибоке очищення стічних вод від азоту можна здійснювати або з використанням біомаси (активного мулу) у формі завислої речовини або з використанням прикріпленої (імобілізованої) біомаси [370]. Більшість існуючих каналізаційних очисних споруд або з самого початку були запроектовані без денітрифікації, або вже зараз відчувають перевантаження, оскільки концентрація амонійного азоту у стічній воді, що надходить на очищення, становить до 60 мг/дм^3 [371]. Класична технологія нітрифікації-денітрифікації має свої певні недоліки: досить високі витрати енергії на перебіг процесу нітрифікації та необхідність мати визначену кількість органічної речовини, здатну до легкого біорозпаду, для денітрифікації.

Насьогодні є більш доцільним процес окиснення амонію із застосуванням нітриту у анаеробних умовах, результатом якого є утворення молекуляр-

ного азоту. Можливість його доведена термодинамічними розрахунками [372-374], а трохи пізніше – експериментально [375] - ще наприкінці минулого століття. Цей процес отримав назву ANAMMOX (ANAMMOX – Anaerobic AMMonium OXidation) і став перспективним для очищення стоків з високим вмістом амонію [376-378].

У роботі [371] досліджена ефективність застосування ANAMMOX-процесу для очищення стоків від азотовмісних сполук. Для дослідження процесу використовувалось штучно створене водне середовище, яке містило також іони амонію та нітриту. Робота показала, що ANAMMOX-процес є продуктивним біологічним методом очищення стічних вод. Ефективність процесу становить більше 80 %, що дає можливість говорити про перспективність застосування досліджуваного процесу у промислових масштабах. Недоліком процесу Anammox є досить повільний ріст бактерій. Час подвоєння *Candidatus B. Anammoxidans* – одного з видів бактерій, які здатні анаеробно окислювати амоній, дорівнює 11 дням [378, 371].

У статті [379] описано ефективну, маловідходну технологію, таку як прямоточна біоконвеєрна установка з очищенням стічних вод у системі біореакторів з послідовно створеними анаеробними, аноксидними, анаеробними та аеробними умовами і використанням носіїв іммобілізованих мікроорганізмів, нітри- та денітрифікації, анамокс-процесу тощо.

Циклічна технологія активного мулу C-Tech застосовується переважно в якості основного методу для досягнення високого рівня біологічного очищення промислових і комунальних стоків, дозволяє видалити зі стічних вод органічні речовини та сполуки азоту і фосфору. Процес включає в себе циклічну активну очистку стічних вод, протягом якої одночасно проходить окиснення органічного вуглецю, нітрифікація, денітрифікація та біологічне видалення фосфору [380].

Принципова схема видалення з води сполук заліза та марганцю передбачає об'єднання біологічного та хімічного окиснення в одному процесі. Вода, що очищується, пропускається через напірні фільтри, завантажені грубозернис-

тим субстратом з крупністю зерен від 1 до 3 мм, засіяним невеликою кількістю бактерій. Іони Fe^{2+} і Mn^{2+} у нейтральному та лужному середовищах окиснюються та відкладаються на поверхні клітинних структур, у капсулах, чохлах [381]. Відмерлі бактерії та продукти їх метаболізму утворюють на поверхні субстрату біомасу, яка містить сполуки марганцю і є каталізатором процесу окиснення.

Розроблений комплексний метод, що включає на першій стадії очищення концентрованих металовмісних розчинів біофлокуляцію і на наступних стадіях – біосорбцію іонів важких металів на природних сорбентах з іммобілізованими на їх поверхні мікроорганізмами. Використовували бактеріальну суспензію, складену із асоціації непатогенних штамів бактерій роду *Pseudomonas*: *P. fluorescens* ONU328, *P. maltophilia* ONU329, *P. ceratiae* ONU327 у об'ємному співвідношенні 1:1:1. Технологія енергонезалежна, екологічно безпечна та економічно вигідна, дозволяє у порівнянні з реагентною очисткою води зменшити у декілька разів об'єм утворювального шламу [382, 383].

Для інтенсифікації процесу біорозкладання нафтових вуглеводнів широко застосовуються методи очищення, засновані на використанні біопрепаратів, до складу яких входять адаптовані до забруднювача активні штами мікроорганізмів-деструкторів, мінеральні компоненти та сорбенти. Це дозволяє скоротити строки відновлення природного середовища з десятків років до кількох місяців [384 – 387]. Найбільш відомі в Україні – «Еконадін», «Деворойл», «Десна», «Консорціум мікроорганізмів», «Дестройл», «Родекс-Т» і «Simbinal» [388]. До складу їх входять монокультури або асоціації більше 20 видів різних мікроорганізмів: бактерій, грибів, дріжджів. У промислових обсягах застосовуються «Путідойл», «Дестройл», «Деворойл», «Еконадін», «Десна» для біорозкладання мазуту, дизельного палива, бензину, гасу, фенолів, бензолів, анілінів та їх хлорпохідних, нафтопродуктів з високим вмістом сірки тощо.

Вартість очищення води за допомогою бактерій завжди відносно невелика. Даний технологічний процес дозволяє створити екологічно чистий замкнений цикл природокористування [21, 389, 390].

У даний час існує безліч біопрепаратів, що використовуються для біологічного очищення стічних вод. Це консорціуми мікроорганізмів, виділені методом накопичувальних культур, зазвичай з активного мулу аеротенків міських споруд біологічного очищення стічних вод. Вони використовуються для очищення стічних вод місцевого значення, наприклад, у селах, дачних і котеджних селищах, невеликих селищах міського типу, міні-заводах і т.п. Біопрепарати містять обмежену кількість видів мікроорганізмів і за спектром речовин, що утилізуються, поступають свіжому активному мулу. Однак, вони містять штами, які швидко ростуть та ініціюють процеси розкладання органічних забруднень. У нестерильному процесі розвиваються також мікроорганізми, що містяться у відходах, і до мікробного співтовариства включаються відсутні ланки.

Ефективні мікроорганізми (ЕМ) відносяться до сучасних технологій, які передбачають використання мікрофлори, здатної до створення та підтримки процесів регенерації та очищення компонентів навколишнього середовища. Однією з розробок даного напрямку є препарати «Байкал ЕМ-1» та «Тамір» – складні за функціональною активністю комплекси природних мікроорганізмів з високою здатністю до переробки та ферментації органічних речовин, в тому числі у господарсько-побутових та комунальних стоках, до складу яких входять *Lactobacillus casei* 21, *Streptococcus lactis* 47, *Phodopseudomonas palustris* 108, *Saccaromyces cerevisiae* 76, гриби роду *Aspergillus*, *Penicillium* та сапрофіти, які прискорюють процес розкладання органічних речовин [391, 392].

У роботі автори [393] використовують метод освітлення стічних вод у первинних відстійниках, середня ефективність якої становить близько 50 %, а із застосуванням преаерації та біокоагуляції може збільшуватися до 75 %. Для очистки стічних вод підприємств харчової промисловості може бути рекомендована біотехнологія, яка передбачає попереднє вилучення із стічних вод круп-

них часток на решітках, піску – у піскоуловлювачах, корегування рН і вмісту біогенних елементів, флотаційне вилучення основної маси завислих речовин (за наявності – також і жирів), двоступінчасту біологічну очистку, доочистку на фільтрах з плаваючим завантаженням [393].

У роботах [370, 394] метод глибокого видалення біогенних елементів із стічних вод базується на традиційному біологічному очищенні з поєднанням анаеробних і аеробних процесів, показаний вплив кисневих умов на ефективність видалення сполук фосфору із стічних вод. Для етапу біологічного видалення сполук фосфору пропонується встановити піщано-гравійний фільтр з низхідно-висхідним рухом води, на поверхні якого насадити рослини, що має окрім фільтрації через тіло фільтру, ще й додаткову фільтрацію, яка здійснюється кореневою системою рослин, які більшою мірою потребують сполук фосфору для утворення фосфоліпідів, наприклад, ріпак та льон. В основі біологічного методу видалення фосфору лежить здатність деяких видів бактерій запасати в більшій кількості розчинні ортофосфати в клітинах у формі нерозчинного поліфосфату. В аеробній зоні в клітинах відбувається окиснення раніше запасених органічних речовин, і виділена енергія використовується бактеріями для поглинання ортофосфату з водного середовища, перетворення його в поліфосфат для повторення циклу і росту клітини. До факторів, які найбільше впливають на ефективність очистки, відносяться: температура води та повітря, рН, сезонність, гідравлічне навантаження на споруди, аерація; початкова концентрація забруднюючих речовин води, що подається на очистку; наявність розвинених ефективних поверхонь як субстрату прикріплення. Рослини в такій споруді виконують окислювальну та детоксикаційну функції. Використання доочищення дозволяє на виході отримати значення вмісту фосфору у стічній воді 0,5 – 1 мг/дм³. Зелену частину рослини в подальшому можна використовувати за умови відсутності важких металів у стічній воді [394].

У практиці біологічної очистки господарсько-побутових стічних вод в аеробних умовах порівняно широке розповсюдження одержали краплинні біофільтри (trickling biofilter), в яких накопичення мікроорганізмів формується у ви-

гляді біоплівки на твердій поверхні завантаження, яке нещільно заповнює резервуар [395]. На відміну від затоплених звичайних фільтрів (*submerged filters*), в яких потік стічної води фільтрується в порах матеріалу завантаження з утвореної на його поверхні біоплівки, в краплинних фільтрах потік стічної води стікає по поверхні завантаження із закріпленою біоплівкою [395].

Василюком Т.П. [396] визначено оптимальні параметри функціонування біофільтра, основну масу якого становить біоценоз з вищими водними рослинами виду *E. crassipes*. Зі зменшенням гідравлічного навантаження на біофільтр можна очікувати зростання ефекту очищення стічних вод за основними показниками внаслідок збільшення часу контакту стічних вод із біоочисником. Водночас низьке гідравлічне навантаження призводить до швидкого замулення внаслідок інтенсивного розвитку у верхніх шарах мікроорганізмів. Тому доводиться збільшувати гідравлічне навантаження та вдаватись до рециркуляції очищених стічних вод.

Перспективним, як показав аналіз [397], є застосування як біологічних агентів для вилучення сірковмісних сполук тіонових бактерій. Вони надзвичайно широко розповсюджені і мають здатність окисляти з одержанням енергії, крім молекулярної сірки, багато її мінеральних відновлених сполук: сірководень, тіосульфат, сульфід, тетратіонат. Вважали за доцільне для багатокomпонентних вод застосовувати водоочисні споруди з декількох модулів. Модуль первинного біореактора (для вод північно-західного регіону аеробний багатоциклічний крапельний біофільтр з носієм біоценозу на нетканих пропіленових трубах чи на волокнистому завантаженні типу «ВІЯ»), модуль фізико-хімічного очищення (фільтр з плаваючим фільтрувальним завантаженням та підфільтровим шаром завислого осаду) і аноксидний біосорбційний модуль із завантаженням активованим вугіллям чи цеолітом.

У роботі [398] представлено один із ефективних та екологічно чистих методів очищення стічних вод - біоплато із застосуванням вищої водної рослинності (ВВР), яка практично не вимагає витрат на енергопостачання, придбання реагентів, технологічне обслуговування, оскільки базується на використанні се-

диментації, фільтрації та природних механізмів самоочищення. Ця технологія заснована на здатності вищої водної рослинності, водної мікрофлори і мікроорганізмів здійснювати деструкцію, трансформацію та акумуляцію органічних, мінеральних і зважених речовин, нафтопродуктів, іонів важких металів і бактеріального забруднення. Набули поширення різні конструкції біоплато: фільтраційні, поверхневі і наплавні. У геологічних і ландшафтних умовах України доцільне застосування комбінованого типу біоплато – поверхнево-фільтраційного. Як фільтруючий матеріал може використовуватися пісок (місцевий середньозернистий), гравій, керамзит тощо. Фільтрацію рідини, що очищається, можна спрямувати як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках [399]. У фільтраційних біоплато на поверхнях фільтрів висаджуються вищі водні рослини, характерні для даної місцевості, а саме: очерет, рогіз, осока, ряска та ін. Такі фітонасичені споруди повинні бути, як правило, не менше двох. Очищення стічних вод в біоплато забезпечується життєдіяльністю макрофітів, водоростей, а також іммобілізованого бактеріального середовища, розташованого як на поверхні ВВР, так і в фільтруючому шарі [398]. Поверхневий блок біоплато створюється для доочищення стічних вод і є спорудою з вільним натиском води у горизонтальному напрямку через середовище ВВР, висаджених у ґрунт. Доочищення води забезпечується гідробіонтами, що формуються у біоценозі вищих водних рослин. Ступінь очищення стічних вод на спорудах біоплато досягає 90–95 % від загальної кількості домішок [399].

Розвиток фіторемедіаційних технологій за допомогою представника ВВР – уруті мутовчатої – для доочищення стічних вод, забруднених різними поллютантами, показаний у статті [400].

Авторами роботи [401] використано магнітокеровані біосорбенти – клітини дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* виробництва ЗАТ “ЕНЗИМ” та сульфат заліза FeSO_4 , хлориди заліза $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і FeCl_2 , азотну HNO_3 , хлористоводневу хлорну HCl і гіпохлоритну HClO кислоти та аміак NH_4OH , фенантролін $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гідроксиламін NH_2OH при сумісному застосуванні для очищення води, співвідношення кількості біосорбенту і кількості іонів заліза становило не

більше 1:1. Біомаса магнітомічених дріжджів показала себе як ефективний біосорбент катіонів важких металів, зокрема заліза.

Досліджено кінетичні залежності процесів анаеробного і аеробного ступеневого очищення висококонцентрованих стічних вод шкірзаводів від органічних речовин в біореакторах з іммобілізованими мікроорганізмами [402]. У даній роботі використання просторової сукцесії прикріплених мікроорганізмів-деструкторів і трофічного ланцюга зоопланктону в системі біореакторів дозволяє здійснити повну утилізацію органічних забруднень і глибоке очищення стічних вод на рівні сучасних вимог.

Висновки до розділу 1

1. У результаті огляду літературних джерел показано, що на сьогодні у процесі водопідготовки та для очищення стічних вод використовуються різноманітні способи зниження концентрації забруднюючих речовин як безпосередньо, так і з варіативними комбінаціями послідовності, серед яких найбільш вживаними є застосування флокулянтів та коагулянтів, реагентне очищення, електрохімічні, фізичні та біологічні методи очищення.

2. З коагулянтів найчастіше використовуються алюміній- та залізомісткі сполуки, з флокулянтів – синтетичні. Однак, вони мають певний ряд недоліків, які обумовлюють необхідність пошуку нових екологічно безпечних високоефективних реагентів з мінімумом енерговитрат. Особливо актуальним є використання для їхнього отримання відходів промислового виробництва.

3. Простим та надійним методом очищення води від біогенних елементів є іонний обмін. Проте, недостатньо вивченими залишаються процеси регенерації іонітів та утилізації отриманих при цьому елюатів. Альтернативною іонному обміну та реагентній обробці води є застосування електрохімічних методів, що дозволяють отримувати цінні продукти за допомогою відносно простих технологічних схем очищення, без застосування дорогих та дефіцитних хімічних реагентів. Для зниження концентрацій органічних забрудників та для доочищення

стічних вод ефективним є використання біотехнологічних методів, які також мають певні обмеження за фізико-хімічними умовами їхнього застосування.

Отже, вибір схеми водопідготовки та водочищення цілком залежатиме від типу, концентрації, взаємодії забруднюючих речовин та умов застосування того чи іншого методу для кожного конкретного підприємства з метою захисту поверхневих вод і доведення ступеня очищення до нормативних значень.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Водні об'єкти Миколаївської області

Миколаївська область займає площу 24,6 тис. км,² розташована в південній частині України, межує з Одеською, Кіровоградською, Дніпропетровською та Херсонською областями, розміщена в басейнах р. Південний Буг (59,5 %), р. Дніпро (23,5 %) і річок Причорномор'я (17 %) (рисунок 2.1) [403].

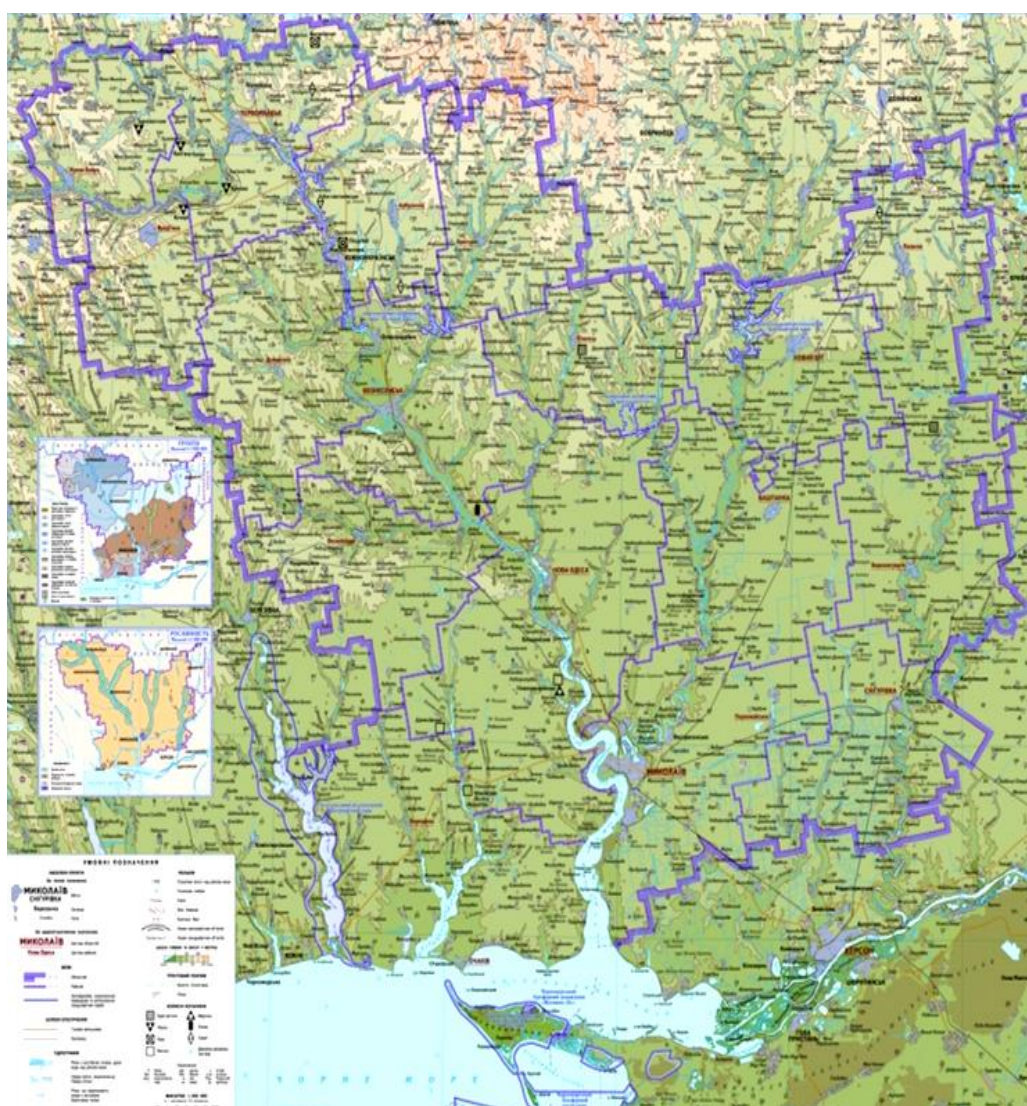


Рисунок 2.1. - Поверхневі водні ресурси Миколаївської області

У гідрологічному відношенні область відноситься до Причорноморського артезіанського басейну і частково в північній частині – до Українського кристалічного масиву [403].

На території області налічується 121 річка та балки (довжиною більше 10 км) загальною довжиною 3619,84 км в т.ч.: Південний Буг (257 км в межах області), її притоки – середні річки: Кодима (59 км), Синюха (24 км), Чорний Ташлик (41 км), Чичиклея (86 км), Інгул (179 км), а також середні річки басейну р. Дніпро: р. Інгулець (96 км) з притокою р. Висунь (195 км).

Річки Миколаївщини відносяться до рівнинних зі швидкістю течії 0,1–0,3 м/с. Живлення переважно атмосферне з помітною участю ґрунтових вод. Основна частина стоку проходить у весняну повінь. Річки використовуються для побутового, промислового, сільськогосподарського водопостачання та транспорту.

Загальна площа зайнята поверхневими водними об'єктами і становить 150,5 тис. га, що складає 6,1 % від території області.

До поверхневих водних ресурсів області, окрім річок, належать озера, водосховища, ставки та болота.

Природні озера розподілені нерівномірно. Основна їх кількість зосереджена на Кінбурнському півострові, серед них найбільші озера – оз. Чернине (56,0 га) та Черепашине (186,0 га). Загалом, в області обліковано 26 озер загальною площею 13,79 км², тобто 0,1 % від території області [404].

Басейн р. Південний Буг у межах області нараховує 47 річок довжиною більш 10 км [405].

Характерною особливістю басейну Південного Бугу є дуже велика зарегульованість. За даними Південно-Бузького басейнового управління водних ресурсів, станом на 01.01.2016 в Миколаївській області налічується 45 водосховищ і 1153 ставки із загальною площею водного дзеркала 7585,10 га і 9868,97 га відповідно.

До водосховищ об'ємом більше 10,0 млн. м³ відноситься Ташлицьке водосховище (86,0 млн. м³), Олександрівське (72,13 млн. м³), Софіївське

(36,0 млн. м³), Щербанівське (15,7 млн. м³), Степівське (13,88 млн. м³) та Катеринівське (10,8 млн. м³). Використання штучних водних об'єктів в області здійснюється для задоволення потреб енергетики, питного водопостачання, зрошення та побутових потреб населення.

Болота на Миколаївщині охоплюють незначну площу та розміщені здебільшого в заплавах річок. Це плавні гирлової області Південного Бугу і Інгулу площею 31 км². Заболоченість спостерігається у пониззі деяких лиманів (Тилігульського, Тузли, Аджигольського) [406].

На території Миколаївської області знаходиться Березанський, Бейкуський, Бузький, Дніпро-Бузький, Карабушський (західна та східна частина), Тилігульський та Сосицький лимани (Рисунок 2.1) [406].

Південний Буг – третя за довжиною річка України та найбільша річка, басейн якої повністю розташований у межах держави. Площа басейну річки – 63700 км² (Рисунок 2.1), довжина 806 км, середній похил – 0,40 м/км [407].

Південний Буг бере початок на Волино-Подільській височині поблизу с. Холодець Хмельницької області і впадає в Дніпро-Бузький лиман Чорного моря [407]. Протікає центральними і південними областями держави (Хмельницька, Вінницька, Кіровоградська, Одеська та Миколаївська області) через фізико-географічні зони лісостепу і степу. Тут на поверхню виходить найдавніше в Україні геологічне утворення – Український кристалічний щит, завдяки якому Південний Буг відомий своїми порогами [403].

На півдні, нижче смт. Олександрівка, до впадіння в Бузький лиман Південний Буг протікає у межах Причорноморської низовини, котра характеризується простою геологічною будовою. Це відповідним чином впливає на режим річки. На цій ділянці Південний Буг утворює широку долину з добре оконтуреною заплавою, що розчленована рукавами, притоками, озерами, старицями. Річище значно розширюється, течія уповільнюється.

Поверхневий стік, що формується в басейні Південного Бугу, становить 3,4 км³, а в надто маловодні роки (95 % забезпеченості) – знижується до 1,4 км³.

Порівняно з середніми за водністю роками у багатоводні роки водні ресурси басейну в 2 – 3 рази більші, а в маловодні – у 3 – 4 рази менші.

За об'ємами поверхневого стоку і запасів підземних вод, які гідравлічно не зв'язані з річкою, середньобагаторічні водні ресурси річок басейну Південного Бугу становлять $3,6 \text{ км}^3$. За питомими показниками водозабезпечення (на одиницю площі і на одну людину) басейн Південного Бугу належить до мало-забезпечених регіонів в Україні. Крім багаторічної нерівномірності, залежно від умов живлення на річках, має місце внутрішньорічна нерівномірність стоку. Майже 60–80 % річного стоку припадає на повінь, яка змінюється тривалим маловодним меженним періодом. Річки у цей час живляться в основному за рахунок підземного стоку, який на території басейну Південного Бугу знаходиться в несприятливих умовах його накопичення.

Особливістю Південного Бугу є те, що ця річка фактично має лише одну велику притоку – р. Синюху, яка утворюється внаслідок злиття річок Велика Вись та Тікич. Довжина 111 км. Похил $0,46 \text{ м/км}$.

Площа басейну Синюхи становить 16725 км^2 (26 % від усієї площі водозбору Південного Бугу). У Південний Буг Синюха впадає в межах м. Первомайськ. Річкова долина трапецієподібна, часто асиметрична, завширшки 2,5 км. Схили розчленовано ярами, характерні виходи скельних порід. Річище звивисте, завширшки 40 – 50 м (у пониззі 90 – 120 м), завглибшки до 60 м. Місцями утворює пороги [403].

Водні ресурси Синюхи використовуються на технічні потреби, сільське господарство, водопостачання, зрошення. Прибережні смуги заліснені і залужені. На Синюці збудовано 3 водосховища, кілька ГЕС.

Серед інших приток можна видокремити річку Інгул (площа басейну – 9890 км^2), яка насамперед відзначається своєю довжиною – 354 км. Судноплавна на 55 км від гирла до с. Пересадівка. Глибина річки переважно 0,7 – 1,2 м, максимальна до 1,5 м (у межень). Швидкість течії – до 0,5 м/с. Долина річки майже на всьому протязі трапецієподібна, завширшки до 4 км, глибиною до 60 м. Похил річки $0,4 \text{ м/км}$. Живлення переважно снігове і дощове. Замерзає у

другій половині грудня, льодостав нестійкий; скресає наприкінці лютого — в першій половині березня. Притоки Інгулу: Сугоклія, Громоклія (праві); Біянка, Аджамка, Кам'янка, Березівка (ліві) та ін. На річці побудовано кілька водосховищ: Кіровоградське, Докучаєвське, Інгульське та Софіївське.

Вода Інгулу використовується для водопостачання і зрошення — у басейні річки споруджена зрошувальна система на площі 33 тис. га. Верхні ділянки Інгулу та його приток зарегульовані — тут побудовані ставкові господарства; в ставках розводять рибу. Річка впадає в Бузький лиман в межах м. Миколаєва.

Річка Мертвовод є лівою притокою Південного Бугу, за якою ведуться постійні гідрохімічні спостереження. Довжина Мертвоводу 114 км, площа водозбірного басейну — 1820 км². Долина річки переважно трапецієподібна, завширшки до 3 км, глибиною до 40–50 м. Заплава завширшки 200–300 м, у пониззі до 1 — 1,5 км. Річище звивисте, його пересічна ширина у нижній течії до 20 м. Похил річки 1,8 м/км. Річку живлять 148 малих річок, що мають загальну довжину 565 км.

У басейні річки Південний Буг окремі невеликі озера зустрічаються в Хмельницькій, Черкаській, Одеській, Кіровоградській і Миколаївській областях. Загальна площа озер в басейні становить 274 га.

Дніпро-Бузький лиман є мілководною затокою Чорного моря, що відокремлений від нього Кінбурнською косою. Сполучається лиман з морем Кінбурнською протокою, через яку і здійснюється водообмін. На сході лиман межує з гирлом Дніпра, на півночі поступово переходить у р. Південний Буг.

За своїми розмірами Дніпро-Бузький лиман є найбільшим на Чорному морі. Його площа становить 800 км², об'єм води — 3 км³. Лиман є мілководним, його середня глибина становить 3,5 — 4 м. Довжина Бузького лиману 47 км, ширина — 11 км. Ступінь мінералізації лиману належить до ознаки «солонуватий» [403].

Річка Інгулець віднесена до каталогу основних річок України і являється найбільшою правою притокою нижньої течії головної водної артерії України — річки Дніпро. Річкова мережа добре розвинена у верхній частині басейну, де

знаходяться майже всі основні притоки. Саме у верхів'ї формується 80 % сумарного стоку річки. Основним джерелом забруднення підземних вод на території Кіровоградської області є підприємства енергетичної, вугільної, залізорудної, металургійної та легкої промисловостей [408].

Річка Інгулець та її притоки є основним джерелом, що живить схід Кіровоградської та захід Дніпропетровської області, південно-східні райони Миколаївської та частину Херсонської області і відіграє важливу роль для господарсько-питних та сільськогосподарських потреб, промисловості тощо.

Води, що залягають в алювіально-делювіальній товщі долини р. Інгулець та балок, містяться у гравійно-пісчаних, супісчаних та глинисто-суглинистих відкладах. Безнапірний, гідравлічно взаємозв'язаний із рудно-кристалічною товщою горизонт утворює у річці єдиний водоносний комплекс. Потужність горизонту досягає 22 м. Коефіцієнт фільтрації складає від 1,0 до 15 м/добу. Мінералізація вод змінюється у межах 0,7 – 16 г/дм³. Областю розвантаження є річка Інгулець.

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Методи дослідження гідрохімічних показників якості поверхневих вод

Моніторинг поверхневих вод проводиться на постійних та тимчасових пунктах спостережень, які розміщують у місцях, де наявний або відсутній вплив господарської діяльності.

Відбір проб проводився згідно ДСТУ ISO 5667-6:2009. Якість води. Відбирання проб. Частина 6. Настанови щодо відбирання проб води з річок і струмків [409].

Методики виконання вимірювань (МВВ) гідрохімічних показників наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Методика виконання вимірювань (МВВ) та нормативні документи, які регламентують проведення моніторингу

№ з/п	Показник	Документа, що регламентує показники	Методики та метод вимірювання
1	3	2	4
1.	Амоній - іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика выполнения измерений содержания ионов аммония с реактивом Неслера; РД 118.02.3-90; Фотометричний метод
2.	Аніонні (АПАР), мг/дм ³	Обобщенный перечень ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды рыбо-хоз. водоёмов. Москва, 1990 г.	Методика екстраційно-фотометричного визначення аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) з метиленовим блакитним у природних та стічних водах; КНД 21.1.1.4.017-95
3.	БСК, мгО ₂ /дм ³	СанПиН №4630-88	Методика визначення біохімічного споживання кисню; КНД 21.1.1.4.039-95; титриметричний
4.	Водневий показник рН	СанПиН №4630-88	СЭВ. Метод электрометрического определения водородного показателя; электрометричний
5.	Гідрокарбонат іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630 - 88	Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатных ионов в пробах природных поверхностных вод суши методом потенциометрического титрования; РД 52.24.24-86.
6.	Жорсткість, ммоль/дм ³	Державні саніт. правила і норми України. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води, затв. 23.12.96 р. № 383	Комплекснометрическое определение жесткости
7.	Залізо заг., мг/дм ³	СанПиН №4630-88	Методика фотометричного визначення заліза загального; КНД 21.1.1.4.034-95
8.	Запах, бали	СанПиН № 4630-88	Органолептическое определение характера запаха и его интенсивности.
9.	Каламутність, мг/дм ³	ГОСТ 2761 - 84	Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности, мутности ГОСТ 3351-74.

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
10.	Калій, мг/дм ³	Обобщ. перечень ПДК и ОБУВ вредных веществ	СЭВ. Метод пламенно-фотометрического определения калия.
11.	Кисень розчинений мгО ₂ /дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика виконання вимірювань масової концентрації розчиненого кисню методом йодометричного титрування за Вінклером; МВВ 081/12-0008-01
12.	Кольоровість, градуси	Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения ГОСТ 2761 - 84	Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности ГОСТ 3351-74
13.	Лужність, ммоль/дм ³	Державні санітарні правила і норми №136/1940 від 15.07.1997р	СЭВ. Объемное определение
14.	Магній, мг/дм ³	Обобщенный перечень (ПДК), (ОБУВ) для воды рыб.-хоз. водоемов.	Методика виконання вимірювань масової концентрації кальцію та магнію; МВВ081\12-0006-01; титрометричний
15.	Марганець, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Метод фотометрического определения марганца после окисления персульфатом.
16.	Мідь, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Метод фотометрического определения меди с оксальдигидразидом.
17.	Натрій, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	СЭВ; пламенно-фотометрическое определение
18.	Нафтопродукти, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепр. в воде автоматич. анализатором «Микран»; МВВ 081/12-57-00
19.	Нітрат-іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика фотометричного визначення нітратів з саліциловою кислотою в поверхневих та біологічноочищених стічних водах; КНД 21.1.1.4. 027-95
20.	Нікель, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	² с. 389; Метод фотометрического определения никеля с диметилглиоксином.

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
21.	Нітрит-іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Грісса в поверхневих та очищених стічних водах КНД 21.1.1.4. 023-95
22.	Перманганатна окисл-ть, мгО ₂ /дм ³	ГОСТ 2761 - 84	Методика виконання вимірювань перманганатної окислюваності, МВВ 081/12-0016-01
23.	Прозорість, см	СанПиН № 4630-88	Метод определения прозрачности с помощью шрифта ²
24.	Сульфат-іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика виконання вимірювань масової концентрації сульфатів; МВВ 081/12-0007-01; Гравіметричний
25.	Сухий залишок, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика гравіметричного визначення сухого залишку (розчинених речовин); КНД 21.1.1.4.042-95; Гравіметричний
26.	Температура, °С	СанПиН № 4630-88	Поверхневі, підземні та зворотні води. МВВ температури; МВВ 081/12-0311-06
27.	Фосфат-іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	МВВ масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом; МВВ 081/12-0005-01
28.	Хлорид-іони, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	МВВ хлоридів; МВВ 081/12-0004-01; аргентометричний
29.	Хром, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Метод фотометрического определения общего содержания хрома с дифенилкарбазидом (вариант А,Б)
30.	(ХСК), мгО ₂ /дм ³	СанПиН № 4630-88	Методика визначення ХСК; КНД 21.1.1.4.021-95; титриметричний
31.	Цинк, мг/дм ³	СанПиН № 4630-88	Метод фотометрического определения цинка с дитизоном

Примітка 1. КНД 21.1.4025-95 Охорона навколишнього природного середовища. Якість вимірювань складу та властивостей об'єктів довкілля та їх забруднення. Київ, 1997, 663 с.

Примітка 2. СЭВ «Унифицированные методы исследования качества вод», М., 1987, ч. 1, 1244 с.

Примітка 3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши, под ред. А.Д. Семенова, Л.: Гидрометиздат, 1977, 541 с.

2.2.2 Визначення ХСК фотокаталітичним та арбітражним методами

ХСК визначали за двома методами: оригінальним, розробленим кафедрою екологічної хімії НУК ім. адм. Макарова, – фотокаталітичним (в системі нано- TiO_2 -УФ- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) та арбітражним [9].

Об'єктами моніторингу для визначення ХСК були поверхневі води річок Південний Буг, Інгул та Бузького лиману. Аналізи вод річок проводилися у день відбору проб, які додатково не консервувалися.

Відбір проб проводили у вибраних місцях, що відповідають пробовідбору Миколаївської обласної санітарно-епідеміологічної станції. Забір води здійснювався на відстані 40 – 50 см від берегової лінії з глибиною 20 – 30 см. Проби води відбирали у підготовлені скляні ємності об'ємом 1 дм³.

а). арбітражний метод.

Хід визначення. Сильно забруднені води розбавляють перед визначенням так, щоб на окиснення витрачалось не більше 50 % біхромату калію.

Відбирають 20 см³ проби і поміщають в круглодонну колбу для кип'ятіння. Додають 10 см³ 0,25 Н розчину біхромату калію, 0,4 г сульфату ртуті (II), 0,4 г сульфату срібла, скляні кульки або шматочки пемзи. Суміш перемішують і обережно доливають до неї 30 см³ концентрованої сульфатної кислоти, після чого вставляють у колбу пришліфований зворотний холодильник і кип'ятять 2 години. Потім охолоджують, від'єднують холодильник, доливають в колбу 100 см³ дистильованої води, суміш знову охолоджують, додають 2-3 краплі розчину фероїну або 5 крапель розчину *N*-фенілантранілової кислоти і титрують надлишок біхромату титрованим розчином солі Мора до зміни забарвлення індикатора.

Паралельно проводять холостий дослід з 20 см³ дистильованої води.

Дихроматну окисність (x) в мгО·дм⁻³ обчислюють за формулою:

$$x = \frac{(a-b)k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{2000(a-b)k}{V}, \quad (2.1)$$

де a – об'єм розчину солі Мора, витрачено на холостий дослід, см³; b – об'єм розчину солі Мора, витраченої на титрування проби, см³; k – поправочний

коефіцієнт для приведення концентрації розчину солі Мора до точно 0,25 моль·екв.; V – об'єм проби, взятої для визначення, см^3 ; 8 – еквівалент кисню.

б). метод гетерогенного фотокаталізу

У мірну колбу на 50 см^3 поетапно вводили: розчин калій біхромату $1,5 \text{ см}^3$, сульфатну кислоту 5 см^3 та розчин органічної речовини об'ємом 5 см^3 , дистильовану воду та доводили до мітки. Потім розчин підігрітий до $85 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ переливали в робочий стакан. В середину вставляли УФ-лампу, підігрівали до $90\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$ і опромінювали протягом 30 хв.

Процес проводили в фотореакторі (Рисунок 2.2).

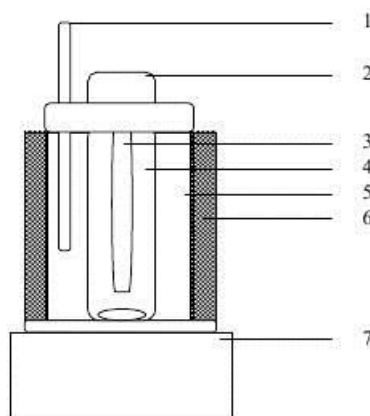


Рисунок 2.2 - Схема фотореактору для проведення гетерогенного фотокаталізу: 1– термометр; 2 – цоколь УФ-лампи; 3 – УФ-лампа; 4 – реакційна колба; 5 – водяна баня; 6 – термоізоляція бані; 7– магнітна мішалка.

2.2.3 Отримання алюмінієвих коагулянтів із червоного шламу МГЗ

а). При обробці шламу 45 % сірчаною кислотою: до 1000 г шламу додали 3550 г 45 %-ї сірчаної кислоти. Шлам до кислоти додавали поступово, при охолодженні для запобігання спінювання розчину. Після цього суміш нагрівали протягом 6 годин при температурі кипіння розчину (температура у бані $150\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$). Після охолодження осад відділяли на керамічному фільтрі у вакуумі. Отримали розчин коагулянту з вмістом алюмінію 36 г/дм^3 і заліза 19 г/дм^3 . Після відповідного розведення розчин використовували як алюмінієво-залізний коагулянт.

Проводили аналіз отриманого фільтрату на вміст алюмінію, заліза і сульфатів. За результатами аналізу визначали вміст у фільтраті сполук заліза по Fe_2O_3 та алюмінію по Al_2O_3 . Фільтрат використовували як робочий розчин коагулянту. Дози коагулянту при використанні розраховували за сумарною концентрацією Fe_2O_3 та Al_2O_3 .

б) До 500 см^3 розчину 15- % соляної кислоти, розміщеної в 4-х горлому реакторі з мішалкою, зворотнім холодильником та термометром, при перемішуванні по частинах додавали порошок червоного шламу МГЗ. Температуру підтримували на рівні $40 - 50^\circ\text{C}$. Червоний шлам додавали до підвищення рН до $2,5 - 3,5$. Після цього суміш відстоювали 24 години. Осад відділяли на фільтрі. Фільтрат обробляли та використовували, як описано в досліді а).

2.2.4 Отримання екстракту насіння *Moringa Oleifera* – коагулянту для очистки води з бактерицидними властивостями

До 50 г насіння *Moringa Oleifera*, подрібненого в ступі, додали 200 см^3 етилового спирту. Суміш витримували в темному місці при кімнатній температурі протягом 2 тижнів. Після цього твердий залишок відділяли від розчину на керамічному фільтрі. Для визначення вмісту активних компонентів у розчині відбирали 10 см^3 розчину, розміщали у фарфоровій чашці, зваженій з точністю до $0,0001 \text{ г}$. Розчин випаровували та висушували в сушильній шафі при $40 - 50^\circ\text{C}$ до постійної маси. Після цього визначали масу розчиненого компоненту та розраховували його концентрацію в розчині.

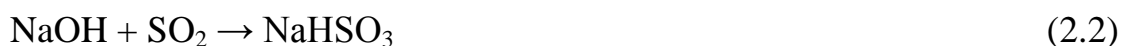
2.2.5 Синтез інгібітора накипоутворення та корозії МДСН

До розчину 260 г сульфату натрію у $1,5 \text{ дм}^3$ води, розміщеному в 4-х горлому реакторі об'ємом 2 дм^3 , обладнаному мішалкою, зворотнім холодильником та термометром, при перемішуванні за температури $60 - 70^\circ\text{C}$ по частинах додавали 60 г параформу. Розчин перемішували до повного розчинення параформу та повного його перетворення в метилсульфатат натрію та луг за реакцією (2.1).



Контроль процесу проводили по лужності розчину. Після завершення реакції розчин охолоджували та переносили в плоскодонну колбу з пристроєм для барботажу оксиду сірки (SO_2). Колбу розміщували на технічних вагах з точністю зважування до 0,1 г.

Оксид сірки пропускали до тих пір, поки маса розчину не зросла на 128 грамів. Це свідчить про те, що утворений луг повністю прореагував з SO_2 з утворенням бісульфіту натрію за реакцією (2.2).



Далі розчин витримували за температури 40 – 50 °C протягом 8 годин. При цьому відбувалось утворення метилдисульфонату натрію (МДСН), реакція (2.3).



Вихід продукту – кількісний. Отриманий розчин використовували як робочий розчин реагенту. Концентрація МДСН сягає 290 г/дм³.

2.2.6 Реагентні методи очищення води

Реагенти і методи очищення води використовували для освітлення та знебарвлення води, її пом'якшення та очищення від сульфатів шляхом їх осадження у вигляді сульфогідроксоалюмінату кальцію.

При вивченні процесів освітлення та знебарвлення води використовували дніпровську воду, водопровідну воду м. Миколаєва, модельні розчини. Як реагенти використовували коагулянти.

При освітленні та знебарвленні води її обробляли коагулянтном, відстоювали протягом двох годин та фільтрували. Каламутність та кольоровість визначали як після відстоювання, так і після фільтрування. Концентрацію іонів алюмінію та заліза визначали після фільтрування. В окремих випадках воду освітлювали після попереднього відстоювання.

Процеси пом'якшення води вивчали при використанні різних водних середовищ. Як реагенти використовували вапно, соду, алюмініймісткі коагулянти.

ти, магнезит. Реагенти дозували по рівню рН середовища або в розрахунку на вміст іонів жорсткості та лужності води.

Після обробки реагентами, воду відстоювали 0,5 – 2 години, фільтрували та визначали рН, лужність, жорсткість, вміст іонів кальцію та магнію, вміст іонів алюмінію або заліза, каламутність води.

При вивченні процесів реагентного очищення води від сульфатів використовували концентрати нанофільтраційного очищення води та модельні розчини з концентрацією сульфатів 20 – 90 мг-екв/дм³, з жорсткістю 12 – 40 мг-екв/дм³, лужністю 10 – 50 мг-екв/дм³. Як реагенти використовували вапно, гідроксоалюмінат натрію, 2/3 гідроксохлорид алюмінію та магнезит. Гідроксохлориди алюмінію використовували в композиціях з гідроксоалюмінатом натрію. Витрату вапна розраховували за жорсткістю і лужністю води та за вмістом сульфат-аніонів. Витрату алюмініймістких коагулянтів розраховували за вмістом сульфатів із розрахунку на утворення осаду складу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$.

Після обробки води вапном та алюмініймістким реагентом воду відстоювали не менше двох годин. Фільтрували на паперовому фільтрі «синя стрічка», визначали залишковий вміст сульфатів, залишкову жорсткість, лужність води, рН середовища, при необхідності визначали залишковий вміст кальцію, магнію, алюмінію та хлоридів. В окремих випадках після відділення осаду воду обробляли вуглекислотою для зниження рН до 7 – 8, потім фільтрували і аналізували, як описано вище.

Ступінь освітлення (Z_1), ступінь знебарвлення (Z_2), ступінь пом'якшення (Z_3) та ступінь очищення води від сульфатів (Z_4) розраховували за формулою (2.2):

$$Z_{1(2,3,4)} = \left(\frac{M_X(K_X; J_X; C_X) - M_Y((K_Y; J_Y; C_Y))}{M_X(K_X; J_X; C_X)} \right) \cdot 100, \%, \quad (2.2)$$

де M_X , K_X , J_X , C_X – відповідно каламутність, кольоровість, жорсткість вихідної води та концентрація сульфатів вихідної води;

M_Y , K_Y , J_Y , C_Y – відповідно каламутність, кольоровість, жорсткість очищеної води та концентрація сульфатів в очищеній воді.

Каламутність води, вміст заліза та алюмінію визначали за методом, описаним у роботі [410], жорсткість, лужність, концентрацію сульфатів – за [411].

Результати досліджень по освітленню води опубліковано в роботах [20, 22, 36, 49, 53], результати, отримані при вивченні процесів пом'якшення води, представлено у роботах [2, 32, 20], результати з вилучення сульфат-іонів з води висвітлено у роботі [40] та наведено у розділі 4.

2.2.7 Дослідження процесів іонообмінної обробки води

Для вивчення процесів сорбції та десорбції в динамічних умовах використовували іонообмінну колонку, що заповнена катіонітами, такими як: КУ–2–8, DOWEX MAC – 3, об'ємом 10 – 15 см³ та аніонітами АВ – 17 – 8, DOWEX Marathon WBA.

Катіоніти DOWEX MAC – 3 та КУ–2–8 використовували в H⁺- та Na⁺-формі. Аніоніти використовували в основній (OH⁻) формі та сольових формах – Cl⁻, NO₃⁻ та SO₄²⁻.

Як природну воду використовували водопровідну воду або артезіанську воду. Як модельні розчини використовували розчини хлоридів кальцію, магнію, нітрату натрію, фосфату натрію, азотної та фосфорної кислот з концентраціями від 1 до 1000 мг-екв/дм³. Крім того, використовували модельні розчини хлориду амонію, іонів важких металів, таких як Cu, Cd, Zn та Ni.

Розчини пропускали через катіоніт з витратою 10 см³/хв. Визначення концентрації проводили насиченими розчинами хлориду натрію, соляною кислотою в концентраціях 1 – 10 %, розчинами сірчаної кислоти концентрацією 1 – 10 %. Аніоніти регенерували розчинами лугу, соди, аміаку, хлориду та сульфату натрію, карбонатом калію, карбонатом амонію. Витрата регенераційного розчину 1 см³/хв. Об'єм проби складав 10 – 50 см³.

У відпрацьованих регенераційних розчинах визначалися наступні параметри: жорсткість води за допомогою трилонометрії з індикатором еріохромом чорним Т, концентрацію іонів алюмінію за допомогою фотоколориметричного методу з використанням алюмініону, концентрацію іонів кальцію методом три-

лонометрії з індикатором мурексидом, концентрацію іонів магнію розраховували як різницю між загальною жорсткістю та концентрацією іонів кальцію, кислотність або лужність води, концентрацію хлоридів визначали титриметричним методом в присутності індикаторів. Концентрацію сульфатів та фосфатів визначали фотоколориметричним методом, нітратів – потенціометричним методом. Концентрацію іонів важких металів визначали методом полярографії [412].

Повну обмінну динамічну ємність іоніту (мг-екв/см³) визначали:

$$\text{ПОДЕ} = \frac{\sum(C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.3)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -ій пробі після сорбції, мг-екв/дм³;

V_n – об'єм проби, дм³;

V_i – об'єм іоніту, дм³.

Ступінь регенерації іоніту (%) визначали:

$$Z_p = \frac{m_{\text{десорб}}}{m_{\text{сорб}}} \cdot 100, \% \quad (2.4)$$

де $m_{\text{десорб}}$ – маса десорбованих іонів при пропусканні визначеного об'єму регенераційного розчину, мг-екв;

$m_{\text{сорб}}$ – маса сорбованих іонів, мг-екв.

Результати досліджень опубліковані в працях [1, 2, 4, 5, 10, 34, 35, 48, 51] та представлено в розділах 4, 5, 7.

2.2.8 Електрохімічні процеси переробки концентрованих розчинів

При проведенні електродіалізу застосовували одно-, дво- та трикамерні електролізери (Рисунок 2.3, 2.4).

а) При проведенні процесів електролізу в однокамерних електролізерах використовували ячейку об'ємом 100 см³. Як катод використовували пластину із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, як анод використовували титанову пластину вкриту оксидом рутенію. Площа електродів $S_K = S_A = 0,12$ дм². Електроліз проводили при густині струму 1 – 10 А/дм² при напрузі 5 – 50 В.

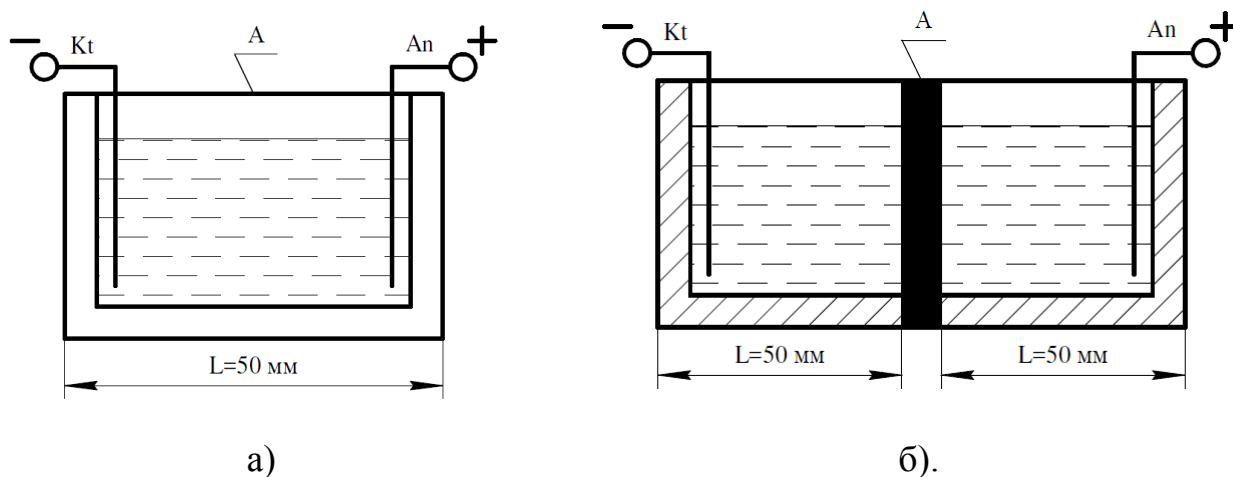


Рисунок 2.3 - Однокамерний (а) та двокамерний (б) електролізери: Kt – катод із нержавіючої сталі 12X18H10T; An – титановий анод, вкритий оксидом рутенію, A – аніонообмінна мембрана МА – 41

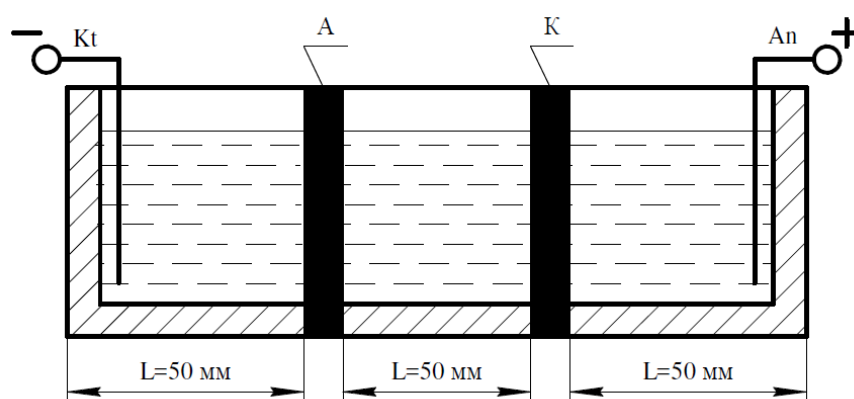


Рисунок 2.4 - Трикамерний електролізер: Kt – катод із нержавіючої сталі 12X18H10T; An – титановий анод, вкритий оксидом рутенію; A – аніонообмінна мембрана МА – 41; К – катіонообмінна мембрана МК – 40

В однокамерних електролізерах проводили електроекстракцію металів із розчинів сульфатів міді та кадмію при різних концентраціях сірчаної кислоти, розчинів суміші сульфатів кадмію та цинку при різних кислотностях розчину, суміші хлориду кадмію та цинку в присутності соляної кислоти. Процес проводили витримуючи напругу на рівні 5 В та фіксуючи зміну струму з часом, або

витримуючи постійні значення сили струму за рахунок регулювання напруги. Напругу так само контролювали з часом електролізу.

Крім сили струму та напруги контролювали залишковий вміст металів та кислотність розчину через певні проміжки часу (15 – 60 хвилин).

У двокамерних електролізерах проводили електроліз розчинів сульфатів кадмію, цинку, міді та нікелю за різної кислотності розчинів. Кислотність доводили сірчаною кислотою. Робочі розчини, що містили іони металів розміщали в катодній області. Для забезпечення електропровідності в анодну камеру поміщали 0,05 Н розчин сірчаної кислоти. Об'єм катодної і анодної камер – 175 см³.

Електроліз проводили при напрузі 25 В при постійному контролі сили струму. Крім того, у католіті періодично контролювали концентрацію металу та кислотність, в аноліті з такою ж періодичністю контролювали кислотність.

В трикамерних електролізерах проводили електроліз хлоридів кадмію, цинку, міді та нікелю. Кислотність розчинів доводили соляною кислотою.

Робочі розчини поміщали в катодну область, в анодну область – розчин 0,05 Н сірчаної кислоти, у середню камеру – 0,05 Н розчин соляної кислоти. Електроліз проводили при напрузі 20 В при постійній напрузі сили струму. Крім того, кожні 30 хвилин визначали залишковий вміст металу та кислотність в католіті, кислотність в середині камери та аноліті.

Ступінь видалення металів з кислих розчинів розраховували за формулою:

$$Z = \left(\frac{C_n - C_z}{C_n} \right) \cdot 100, \% \quad (2.5)$$

де C_n – початкова концентрація металу, мг/дм³;

C_z – залишкова концентрація металу, мг/дм³.

Вихід за струмом (В, %) розраховували як відношення реальної кількості відновленого металу до теоретично можливої кількості, розрахованої за законом Фарадея:

$$B = \frac{m_p}{m_T} \cdot 100, \% \quad (2.6)$$

де m_p – реальна кількість відновленого металу, мг-екв;

m_m – теоретично розрахована кількість відновленої речовини.

Кількість відновленого металу за час t розраховували за формулою:

$$m_p = (C_n - C_3) \cdot V_p, \text{ мг-екв} \quad (2.7)$$

де C_n – концентрація металу в розчині перед електролізом;

C_3 – залишкова концентрація металу в розчині після електролізу за час t .

Теоретично розраховану кількість металу визначали за формулою:

$$m_T = \frac{1}{F} \cdot I \cdot t, \text{ мг.-екв.}, \quad (2.8)$$

де F – константа Фарадея, I – сила струму, t - час, год.

Результати досліджень опубліковані у працях [41, 32] та розглянуті у розділі 5.

2.3 Дослідження процесів стабілізаційної обробки води та оцінки її корозійної активності

2.3.1 Оцінка стабільності води щодо накипоутворення

При дослідженні стабільності води використовували водопровідну, артезіанську воду та модельні розчини.

Проби води з різними дозами інгібітора, включаючи і контрольну пробу без інгібітора нагрівали в термостійких колбах до температури 95 – 100 °С протягом 6 годин. Об'єм проб 100 см³. Після охолодження визначали жорсткість в контрольному досліді та у пробах та у пробах оброблених інгібітором.

Стабілізаційний ефект розраховували за зниженням жорсткості у результаті нагрівання:

$$CE = (1 - \frac{\Delta Ji}{\Delta J}) \cdot 100 \% \quad (2.9)$$

де ΔJi - зниження твердості води в оброблених пробах; ΔJ – зниження твердості в контрольній пробі.

Протинакипний ефект розраховували за формулою:

$$PE = (\frac{\Delta Ji}{\Delta J}) \cdot 100 \% \quad (2.10)$$

2.3.2 Дослідження корозійних процесів

Оцінку ефективності інгібіторів корозії проводили методом поляризаційного опору [413] в нерухомому середовищі та при перемішуванні. Концентрацію інгібітора змінювали від 2 до 100 мг/дм³. Крім того, визначали корозійну активність в контрольних дослідах без додавання інгібітора.

Як середовище використовували водопровідну та артезіанську воду.

Двохелектродний датчик поміщали в стакан, об'ємом 150 см³, у який додавали воду або воду, оброблену інгібітором. Через певні проміжки часу вимірювали поляризаційний опір R_p за допомогою індикатора P5126. Інтегруванням площі під кривою, що була побудована координатах R_p -T (час), та поділам отриманої сумарної площі на загальний час визначали середнє значення $R_{p\text{cp}}$ за час досліду. Величина поляризаційного опору обернено пропорційна швидкості корозії сталі.

Коефіцієнт зниження швидкості корозії (J) визначали відношенням середнього поляризаційного опору в контрольному досліді R_p^0 до $R_{p\text{cp}}$

$$J = \frac{R_{p\text{cp}}}{R_p^0} \quad (2.11)$$

Ступінь захисту від корозії розраховували за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{J}\right) \cdot 100 \% \quad (2.12)$$

Результати досліджень опубліковані в працях [3, 53] та розглянуті у розділі 4.

2.4 Відбір проб води, донних відкладень, водоростей та гідробіонтів та проведення аналізу на важкі метали

Проби води Бузького лиману та р. Інгулець відбирали за стандартною методикою (ДСТУ ISO 5667-6:2009 Якість води. Відбирання проб. Частина 6. Настанови щодо відбирання проб води з річок і струмків) [409].

У лабораторних умовах за допомогою мірної пробірки відміряли по 250 см³ кожної проби. Завислі частинки відділяли від фільтрату за допомогою паперового фільтру «синя стрічка» через скляну воронку. Відміряну кількість во-

ди переливали у пронумеровані фарфорові чаші та додавали по 1 см³ концентрованої азотної кислоти. Випарювали до 25 см³. Потім доводимо до 50 мл дистильованою водою, перемішуємо і фільтрували через паперовий фільтр та аналізуємо на атомно-абсорбційному спектрофотометрі.

Відбиралися наступні види водоростей – ульва та кладофора, оскільки вони є найбільш розповсюдженими у водній екосистемі Бузького лиману. Зразки вищих водних рослин складали у поліетиленові пакети. Потім проби висушували у сітках на відкритому повітрі, очищали від сміття. Очищені водорості зважували на електронних вагах, поміщали у скло-вуглеводневі чаші та спалювали в муфельній печі, поступово підвищуючи температуру від 100 до 400 °С, для кращого спалювання, до світло сірого кольору. Підготовлені зразки водоростей заливали концентрованою азотною кислотою. Отримані проби залишали на 1 добу, фільтрували за допомогою фільтрувального паперу «синя стрічка» та доливали дистильованою водою, в залежності від використаної кількості кислоти для кожного зразка проби. Далі проводилися дослідження безпосередньо на ААС.

Дані місця відбору проб донних відкладень повторюють географічні координати пробовідбору води. Зразки відбирались за допомогою дночерпача ДЧ – 00025. Після відбору проби поміщали у скляну посудину місткістю 0,5 дм³ та закривались пластмасовою кришкою. В лабораторних умовах кожен зразок окремо висушували у муфельній печі при температурі 600 °С. Після охолодження зразки подрібнювали, розтираючи у пронумерованих фарфорових чашах до однорідних частинок. На аналітичних вагах зважували по 5 г кожної проби та заливали азотною кислотою по 25 см³, на електроплиті доводили до кипіння. Отриманий розчин залишали на 1 добу, періодично перемішуючи.

Після цього доливали по 25 см³ дистильованої води і фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка», далі розчин проб аналізували на ААС.

Гідробіонти відбирались в місцях відбору проб води та донних відкладень (бичок та карась сріблястий). Рибу відбирали у поліетиленові пакети, в лабораторії зважували та спалювали у муфельній печі у скло-вуглеводневих чашах

при 400 °C, до попелястого кольору. Підготовлені зразки заливали HNO_3 та залишили на 24 години. Після цього зразки фільтрували та проводили вимірювання концентрацій металів на ААС.

Визначення вмісту важких металів (Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn) у розчинах проводили методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на ААС–115М1, який призначений для визначення концентрації хімічних елементів в рідких пробах різного походження в умовах хіміко-аналітичної лабораторії. Метод аналізу ґрунтується на визначенні зменшення інтенсивності (або потужності) потоку електромагнітного випромінювання при проходженні через розчин. Чутливість атомно-абсорбційного спектрофотометра визначається величиною вмісту металів, яка викликає абсорбцію в 1 %. Межі виявлення регулюються концентрацією металів, яка викликає абсорбцію, еквівалентну подвійній флуктуації фону (нульова абсорбція) (таблиця 2.2)

Таблиця 2.2 – Межі визначення металів на ААС–115М1

Метал	Пряме визначення при розпиленні у полум'я		
	Нижня межа визначення, мг/дм ³	Чутливість приладу, мг/дм ³	Оптимальний діапазон концентрації, мг/дм ³
Залізо	0,03	0,12	0,3 – 5
Марганець	0,001	–	0,01 – 3
Мідь	0,02	0,1	0,2 – 5
Нікель	0,04	0,15	0,3 – 5
Свинець	0,1	–	0,1 – 20
Хром	0,005	0,25	0,5 – 10
Цинк	0,005	0,02	0,05 – 1

2.5 Методика роботи з препаратами ЕМ-технології

ЕМ технології представляють собою суміш мікроорганізмів та ферментів, що забезпечують підвищення якості очищення стічних вод від органічних забруднень. Біопрепарати випускаються у рідкому стані в ємності 30 см³. Мікро-

організми знаходяться в анабіотичному стані, коли майже призупинені всі процеси метаболізму. При додаванні до препарату води з температурою $28 - 30^{\circ}\text{C}$, поживного субстрату у вигляді глюкози та урагаси прискорюються процеси розвитку та розмноження організмів. Так готується концентрат з препарату — це перше розведення, у співвідношенні 1:100.

Слід використовувати нехлоровану воду, без токсичних та отруйних компонентів. Температура навколишнього середовища має бути не менше 15°C , робочий розчин необхідно періодично перемішувати та тримати у світлому місці 2 – 3 доби, але не під прямими променями сонця. В іншому випадку концентрат необхідно тримати у прохолодному місці при температурі $5 - 7^{\circ}\text{C}$ ще 7 - 10 днів. Надлишок поживних речовин і відсутність продуктів обміну підтримує максимально можливу в даних умовах швидкість розмноження клітин, яка визначається лише біологічною сутністю процесу їх відтворення та розвитку.

В подальшому готується робочий розчин, який необхідно використовувати майже відразу після розведення. Подвійне розведення обумовлене як фізіологічними так і метаболічними властивостями мікрофлори.

Мікробіологічний препарат «Байкал ЕМ1» являє собою водний розчин, який містить комплекс мікроорганізмів, що живуть у природі, та продуктів їх життєдіяльності. У цей комплекс входять *Lactobacillus casei* 21; *Streptococcus lactis* 47; *Phodopseudomonas palistris* 108; *Caccaromyces cerevisiae* 76.

Густина препарату, відносна і кінематична в'язкість, показник заломлення не відрізняються від показників води. Визначення ІЧ-спектру дозволяє вважати, що в препараті «Байкал ЕМ1» міститься незначна кількість органічної речовини (мікроорганізмів), яка за своєю природою не гомогенна, а різномірна [391].

Поверхневий натяг препарату становить 69,6 дин/см, він майже не змінюється при розведенні (1:100 і 1:1000) і відповідає воді (73,5 дин/см). рН препарату становить $3,38 \pm 0,13$, при першому розведенні - $4,90 \pm 0,25$ ($P < 0,001$), при другому - $6,53 \pm 0,13$ ($P < 0,001$). У той самий час препарат має досить високу титруючу кислотність ($25,7 \pm 0,42$). При розведенні 1:100 титруюча кислотність знижується майже у 25 разів, а при розведенні 1:1000 - у 50 разів. Ці дані свід-

чать про незначну буферну ємність препарату ефективних мікроорганізмів – $0,033 \pm 0,004$ г-екв.

Як відомо, в ізоелектричному стані властивості розчину різко змінюються. При цьому спостерігається найменша в'язкість, що пов'язано зі зміною форми макромолекул. При значенні рН, близькому до ізоелектричної точки, різноіменно заряджені групи NH^{3+} і COO^- притягуються одна до одної, і ланцюг білка закручується у спіраль. При зміщенні рН середовища від ізоелектричної точки однойменно заряджені групи відштовхуються, і ланцюг білка випрямляється. Молекули у розгорнутому стані надають розчину більш високу в'язкість, ніж молекули, скручені в спіраль [391].

Вміст білка в препараті незначний і становить $2,55 \pm 0,19$ г/дм³. Концентрація сечовини в препараті дорівнює $10,043 \pm 0,45$ ммоль/дм³, а аміаку і глутаміну, відповідно, $0,028 \pm 0,002$ і $0,010 \pm 0,0$ мкмоль/дм³. Що стосується глюкози, то її вміст в препараті досить високий і становить $27,41 \pm 1,50$ ммоль/дм³. Рівень молочної кислоти є низьким $0,57 \pm 0,02$ %.

Важливими глікопротеїнами є сіалові кислоти. У препараті вміст становить $95,0 \pm 0,8$ у.о. Їх концентрація зменшується у 9,5 раз при розведенні препарату 1:100 та у 17 разів при розведенні препарату 1:1000. Виходячи з отриманих даних, можна вважати, що дослідження сіалових кислот може бути одним з достовірних методів визначення активності та якості препарату.

У препараті «Байкал ЕМ1» є порівняно невелика кількість білка, дуже високий вміст глюкози і сечовини, які можуть виступати в якості консервантів. Зміна вмісту кінцевих продуктів азотистого обміну, особливо аміаку, свідчить про те, що мікрофлора препарату метаболізує слабо. Гліколітична активність мікроорганізмів препарату також незначна, бо вміст молочної кислоти в ньому виявляється невеликим.

У препараті виявлено короткі та довгі палички. Деякі з них закруглені на кінці. Крім того, присутні коки з хаотичним розташуванням клітин.

Мікробіологічний препарат «Тамір» – концентрат у вигляді рідини, в якому більше 80 штамів анабіотичних мікроорганізмів, що живуть у ґрунті та

воді. Препарат не містить генетично змінених мікроорганізмів, він включає стійку асоціацію аеробних та анаеробних мікроорганізмів.

Густина, в'язкість, поверхневий натяг і показник заломлення цього препарату майже не відрізняються від відповідних характеристик води. рН «Таміру» становить $3,23 \pm 0,06$. При розведенні в 100 раз ця величина, при рН води 7,0, підвищується до $4,38 \pm 0,02$, а в 1000 разів – до $6,50 \pm 0,25$ (Таблиця 2.3) [391].

Таблиця 2.3 - Фізико - хімічні характеристики препарату «Тамір»

Назва показника	Значення
Агрегатний стан	Рідина
Колір	Жовтий з опалистенцією
Запах	Специфічний
Токсичність	Нетоксичний
Кислотність	3,23
Титрувальна кислотність, T ⁰	64,30
Буферна ємність, г-екв	0,05
Білок, г/дм ³	7,00
Сечовина, ммоль/дм ³	11,43
Аміак, ммоль/дм ³	0,04
Глутамін, ммоль/дм ³	0,01
Глюкоза, %	27,16
Сіалові кислоти, у. о.	55,00
Наявність сторонньої мікрофлори	Не більше 5 %

Препарат має високу титруючу кислотність – $64,3 \pm 0,84$. Буферна ємність препарату «Тамір» незначна і становить $0,045 \pm 0,005$ г-екв, а його ізоелектрична точка дорівнює 5,0. У препараті вміст загального білка складає в середньому $7,0 \pm 1,0$ г/дм³, сечовини – $11,43 \pm 0,99$ ммоль/дм³, аміаку – $0,038 \pm 0,002$ мкмоль/л, глутаміну – $0,012 \pm 0,002$ мкмоль/дм³. З показників вуглеводного обміну в препараті «Тамір» визначається глюкоза, молочна кислота і сіалові кислоти. Їх концентрація дорівнює, відповідно, $27,16 \pm 0,66$ ммоль/дм³, $0,63 \pm 0,0016$ % і $55,0 \pm 0,8$ у. о.

При мікроскопії в препараті виявлені палички різної довжини, клітини круглі, зернисті. Колонії нерухомі.

Таким чином, препарати ефективних мікроорганізмів відносяться до однієї серії ЕМ і, незважаючи на різне їх призначення, відрізняються між собою лише за деякими показниками (титруюча кислотність, вміст білка, сілових кислот, активність амілази, кількість бактеріальних клітин в 1 дм³ препарату).

Мікробіологічний препарат «Тамір» – це складний за функціональною активністю комплекс природних мікроорганізмів, до складу яких входять *Lactobacillus casei* 21, *Streptococcus lactis* 47, *Phodopseudomonas palistris* 108, *Saccaromyces cerevisiae* 76, гриби роду *Aspergillus*, *Penicillium* та сапрофіти, які прискорюють процес розкладання органічних речовин [414].

Штами мікроорганізмів та продукти їх життєдіяльності не вірулентні, не виявляють токсичності, токсикогенності, здатності до дисемінації у внутрішні тканини та органи теплокровних тварин. Клас небезпеки згідно ГОСТ 12.1.007 – 76: при інгаляційному впливі, при введенні в шлунок, при нанесенні на шкіру – 4, гігієнічному нормуванню в ґрунті та воді не підлягає, не містить генетично змінених мікроорганізмів [414].

Приготування препарату: 30 см³ концентрату розводимо у 3-х дм³ води, додаємо 1 ст. л. ургаси-стартера та 2 ст. л. цукру. Протягом 2 – 3 діб даємо настоятися при кімнатній температурі, періодично помішуючи.

Приготування робочого розчину: 10 см³ препарату «Тамір» та 10 см³ ургаси - стартера розводимо в 1,5 дм³ води, відповідно, розведення становить 1:1:1500.

Регламент використання «Таміру»:

1. Біопрепарат ефективний для очищення низькоконцентрованих (БПК₅<500) і висококонцентрованих стоків.

2. Активні температури очищення: від +15 °С, оптимальна +20 – 25 °С. Препарат також активний в діапазоні температур від 5 С до +15 °С, але при цьому аналогічна якість очищення досягається за більш тривалий час.

3. Час очищення при +18 С – 35 °С: від 24 годин для низькокон-

центрованих стоків, від 3 до 7 діб і більше для висококонцентрованих стічних вод.

4. Норма витрати біопрепарату від 1 – 3 дм³ робочого розчину на 1 м³ стоків.

5. Активний рН 5 – 9, хлор не більше 350 мг/дм³, відсутність сильних кислот і лугів, високих концентрацій бактерицидів, антисептиків.

2.6 Прилади та обладнання, використані у роботі

Для визначення фізичних величин та характеристик розчинів використовували наступне обладнання: атомно-абсорбційний спектрофотометр 115M1 із сучасним програмним забезпеченням; газовий хроматограф NeoCHROM CTC з автоматичною системою відбору зразків A200S Autosampler; спектрофотометр Beckman DU 520; рН-метр рН-150MI; оксиметр MP516 DO Meter; мікроскопічний комплекс Bresser MicroSet 40-1024x; іономір EB – 74, U – 160; фотоелектроколориметр КФХ – 2; іонселективний електрод AC0117A; ваги аналітичні електронні Radway AS 110/C; ваги технічні Jadever IRN – 1000; амперметр М 330; вольтметр М330; батометр Молчанова ГР – 18; пробовідбірники; генератор постійного струму Б5-21.

2.7 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили за такою схемою [415]:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$;
- знаходили одиничне відхилення $\Delta X_i = X_s - \bar{X}$;
- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_s = 0$;
- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;

- за формулою $S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}}$ розраховували середню квадратичну помилку;
- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_x = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}};$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;
- похибку результатів вимірювання знаходили за залежністю:

$$\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_x, \text{ відносну похибку за формулою: } E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} 100\%.$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики, представлені у додатку А.

Математичну обробку графічних даних проводили застосовуючи апроксимацію функції [416]. У додатку Б наведені математичні залежності для побудованих на основі отриманих результатів графіків.

Висновки до розділу 2

У розділі наведені відомості про об'єкти дослідження та наведено основні методики методів дослідження.

Також представлені посилання на відомі методи контролю та методики розроблених методів, зазначені прилади, які використовувались у роботі, показані методи математичної обробки експериментальних результатів.

РОЗДІЛ 3

МОНІТОРИНГ СТАНУ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД БАСЕЙНУ РІЧКИ ПІВДЕННИЙ БУГ НА ТЕРИТОРІЇ МИКОЛАЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

3.1 Основні підприємства-забруднювачі водних об'єктів Миколаївської області

Для Миколаївської області основним джерелом водопостачання є річка Південний Буг. Поверхневі води басейну використовуються як для задоволення потреб у загальних видах водокористування, так і для питного водопостачання населених пунктів Миколаївської області [405, 418, 419].

Для маловодної Миколаївської області є актуальною проблема забруднення водних ресурсів через скиди стічних вод, що значно ускладнюється відсутністю якісної очистки господарсько-побутових і виробничих стоків [417 – 419].

Скид промислових вод до поверхневих водних об'єктів області здійснюється як підприємствами енергетики, так і машинобудівної галузі. Найбільший обсяг скиду нормативно чистих без очищення зворотних вод в області здійснюється ВП «Южно-Українська АЕС», до складу якої належать Олександрівська ГЕС та Ташлицька ГАЕС. Обсяг скидів зазначеного підприємства складає 47,4 % від загального об'єму скидів зворотних вод по області і дорівнює 39,76 млн. м³ [420].

З перевищенням встановлених нормативів скиди зворотних вод здійснюються підприємствами комунальної сфери.

Згідно з результатами моніторингових досліджень за станом роботи обласних очисних споруд каналізації, майже всі об'єкти здійснюють очистку стоків до категорії нормативно очищені (НО) та недостатньо очищені (НДО) [403] .

Попередню очистку виробничих стоків, перед їх подачею до міської каналізаційної мережі, здійснюють такі підприємства м. Миколаєва, як:

ДП НВКГ «Зоря-Машпроект», ДП «Миколаївський морський торговельний порт», ТОВ «Морський спеціалізований порт «Ніка-Тера» та ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан» [403].

Одним із проблемних питань є необхідність впровадження на підприємствах молокопереробної галузі власних локальних очисних споруд. З існуючих в області 19 підприємств з переробки молочної сировини лише два підприємства мають власні очисні споруди [420, 403].

Окрім того, в області існує проблема очищення зливових вод перед їх скидом до природних водойм.

За формою 2 – ТП (водгосп), у 2016 р. як головні забруднювачі поверхневих вод в області, визначено такі комунальні підприємства: МКП «Миколаївводоканал», КП «Міський водоканал» (м. Баштанка), КП «Первомайський міський водоканал», КП «Очаківводоканал», ТОВ СП «Нібулон» Миколаївська та Новоодеська філія, КП «Прибузьке» м. Нова Одеса, ТОВ «Біологічні очисні споруди», КП «Ольшанське». З даного переліку найбільшим забруднювачем поверхневих вод виступає МКП «Миколаївводоканал». За 2016 рік підприємством було скинуто в Бузький лиман 20098,0 тис. тон стічних вод. Очисні споруди каналізації м. Миколаєва, які введено в експлуатацію у 1973 році, знаходяться у незадовільному технічному стані та потребують реконструкції і модернізації. У 2016 – 2017 роках у рамках інвестиційного проекту підприємства була проведена реконструкція механічних решіток. МКП «Миколаївводоканал» планує провести реконструкцію механізмів також біологічної очистки. До основних причин незадовільної роботи очисних споруд каналізації м. Миколаєва відносяться аварійний стан глибоководного випуску скидів після очистки та недостатня потужність очисних споруд на стадії вторинного відстоювання. Стосовно здійснення очистки стічних вод на промислових підприємствах області зазначено, що найбільшу їх кількість зосереджено в м. Миколаєві, де скид господарсько-побутових та промислових стоків здійснюється на міські очисні споруди МКП «Миколаївводоканал».

Загальний обсяг скиду недостатньо очищених стоків по області у 2016 році склав 364 млн. м³ [403].

У зв'язку з невідповідністю проектної потужності та фактичного обсягу надходження стоків на очищення (майже в 10 разів менше) очисні споруди каналізації м. Очакова потребують реконструкції. Щорічний скид недостатньо очищених стоків до вод Чорного моря становить майже 200 тис. м³.

Збудовані у 1967 р. очисні споруди каналізації м. Первомайська застарілі й вимагають реконструкції. Система водовідведення складається із самопливних каналізаційних мереж, напірних колекторів та каналізаційних насосних станцій. Зношеність основних фондів очисних споруд каналізації складає 85 % [403].

Основною стадією очистки є відстоювання попередньо очищених механічними засобами стоків у системі біоставків з наступним скидом до р. Південний Буг.

Останні три роки, через незадовільну роботу очисних споруд каналізації, КП «Первомайський міський водоканал» здійснює скид стоків з перевищенням встановлених нормативів ГДС, як недостатньо очищені.

До комунальних очисних споруд каналізації, які стабільно працюють в області, віднесено ТОВ «БОС» м. Вознесенськ.

На рис. 3.1 зображена карта-схема скидів підприємств-забруднювачів.

3.2 Аналіз гідрохімічного стану поверхневих вод басейну Південного Бугу за результатами моніторингу у контрольних створах на території Миколаївської області

Відповідно до Програми Державного моніторингу поверхневих вод лабораторія моніторингу вод та ґрунтів Миколаївського Регіонального управління водних ресурсів проводить контроль якості поверхневих вод у 14 створах постійних спостережень (рис. 3.2):

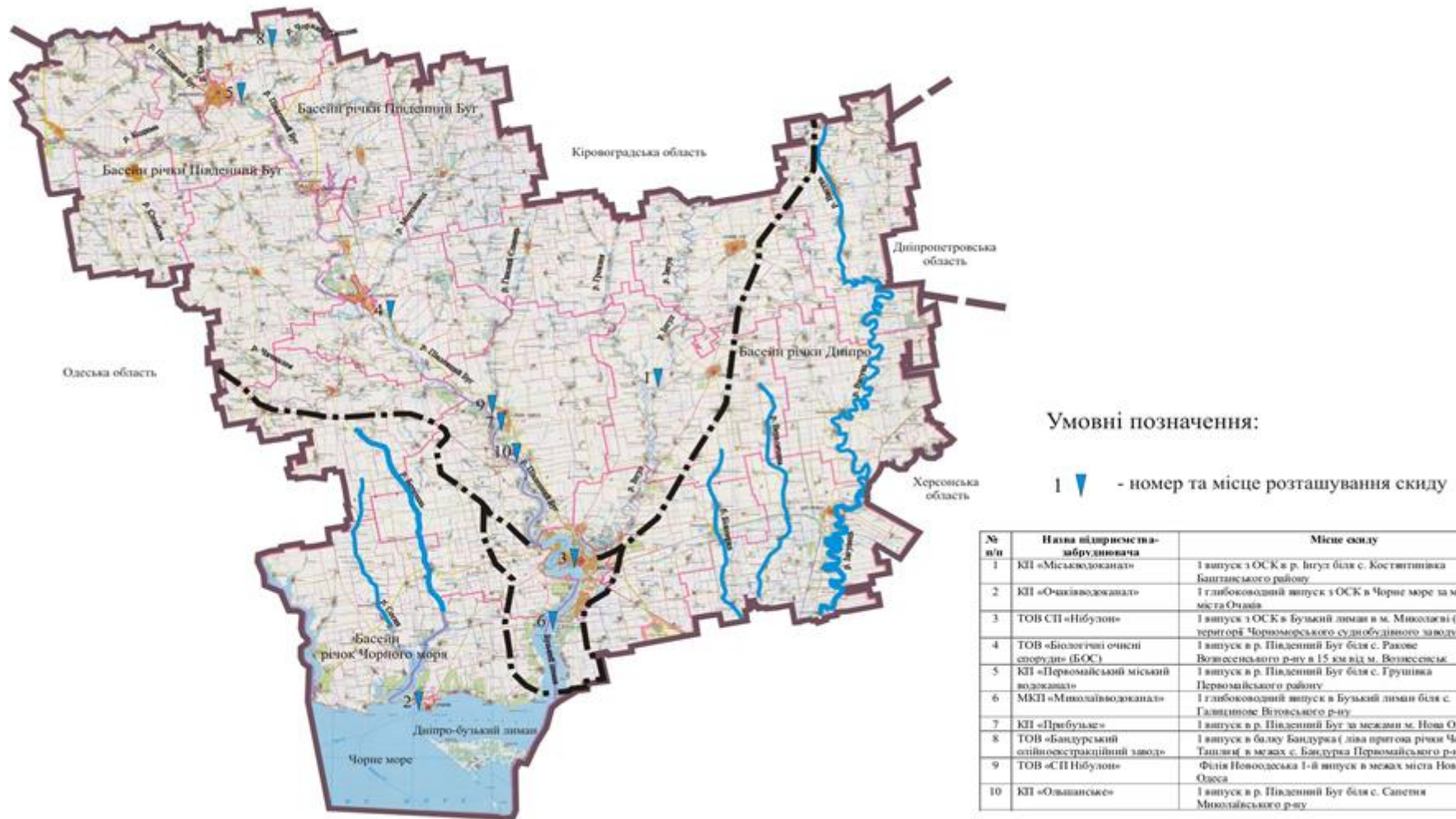


Рисунок 3.1 - Основні підприємства-забруднювачі поверхневих водойм Миколаївської області

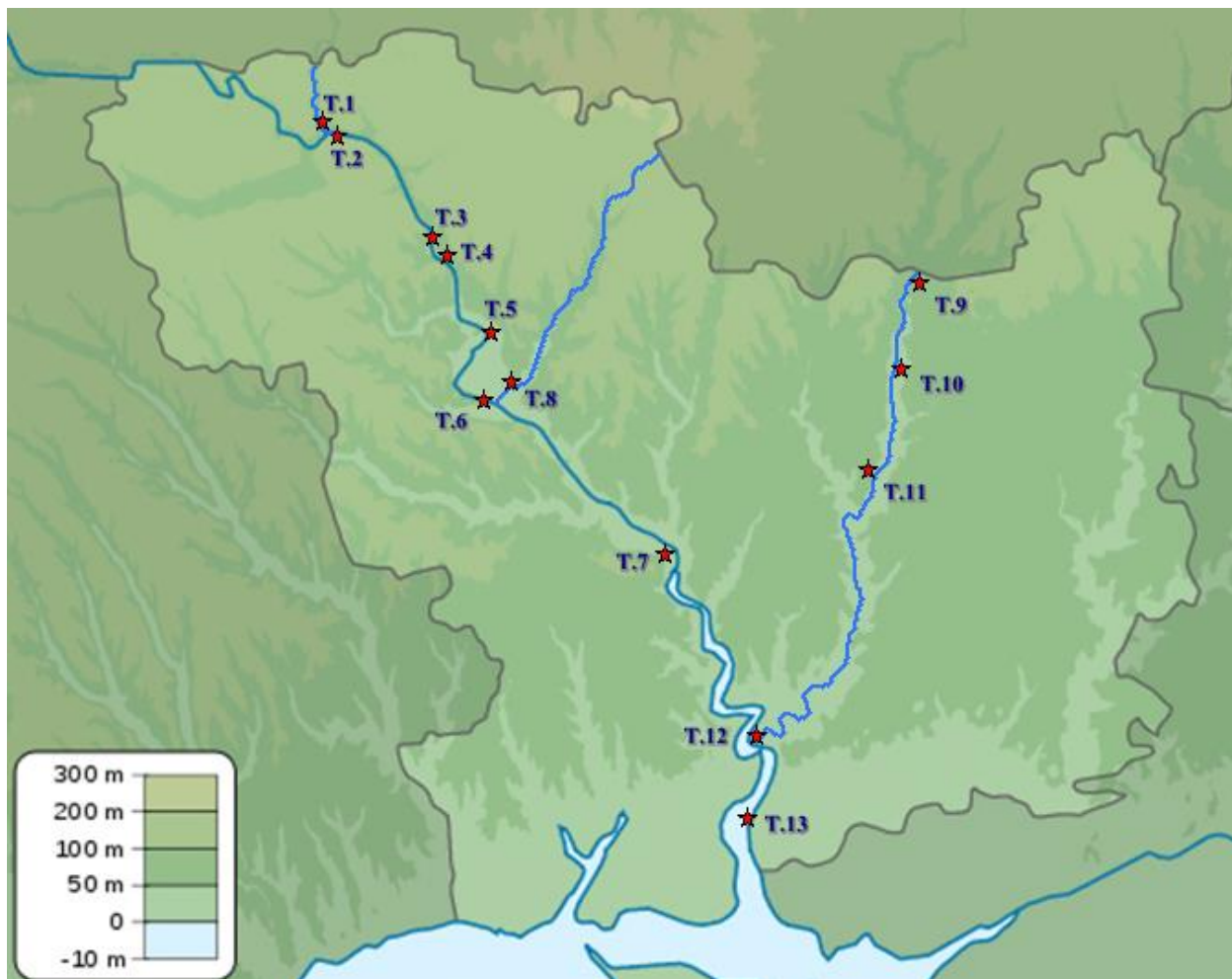


Рисунок 3.2 - Точки відбору проб для оцінки гідрохімічного стану поверхневих водних ресурсів Миколаївської області: Т.1 – р. Синюха, вище м. Первомайск; Т.2 – р. П. Буг, м. Первомайск; Т.3 – р. П. Буг, с. Олексіївка; Т.4 – Ташлицьке водосховище, скид у р. П. Буг; Т.5 – р. П. Буг, с. Олександрівка; Т.6 – р. П. Буг, м. Вознесенськ; Т.7 – р. П. Буг, с. Ковалівка; Т.8 – р. Мертвовод, м. Вознесенськ; Т.9 – р. Інгул, с. Розанівка; Т.10 – р. Інгул, с. Софіївка; Т.11 – р. Інгул, с. Привільне; Т.12 – р. Інгул, м. Миколаїв, пішохідний міст; Т.13 – Бузький лиман, м. Миколаїв, водозабір ТЕЦ

- по р. Синюха в районі питного водозабору м. Первомайська відбір проб щомісячно – гідрохімія;
- по р. П. Буг с. Олексіївка в районі питного водозабору м. Южноукраїнськ відбір проб щомісячно – гідрохімія;

- по р. П.Буг 97 км м. Вознесенськ, 2 км до в'їзду в м. Вознесенськ, нижче впадіння річки Мертвовод, відбір проб щомісячно – гідрохімія.
- по р. Інгул в районі питного водозабору м. Новий Буг (Софіївське водосховище) відбір проб щомісячно – гідрохімія.
- по р. Інгул с. Розанівка на межі Кіровоградської та Миколаївської області відбір проб щоквартально - гідрохімія;
- по р. Інгул, ліва притока р. П. Буг, старий пішохідний міст через р. Інгул;
- м. Миколаїв, відбір проб щоквартально – гідрохімія;
- по р. Мертвовод, ліва притока р. П. Буг вище залізничного мосту через р. Мертвовод, відбір проб щоквартально – гідрохімія;
- по Бузькому лиману в районі водозабору Миколаївської ТЕЦ відбір проб щоквартально – гідрохімія;

по 3-х водосховищах:

- Первомайське - відбір проб щоквартально – гідрохімія;
- Олександрівське - відбір проб щоквартально – гідрохімія;
- Ташлицьке - відбір проб щоквартально – гідрохімія;

Відібрані проби аналізуються в лабораторії за 36 гідрохімічними показниками та двома радіологічними (стронцій-90 та цезій-137).

Безпосередньо контроль якості води річки Південний Буг у Миколаївській області за 2016 р. контролювали у 5 створах. Відібрано 35 проб, виконано 1295 визначень та зафіксовано 52 перевищення ГДК, що становить 4,0 % відсотка.

Кисневий режим річки задовільний та спостерігається в межах 5,08–14,18 мгО₂/дм³. Загальна жорсткість коливається в межах 5,3 – 6,9 мг-екв/дм³, при нормі не більше 7,0 мг-екв/дм³. Середні значення сухого залишку знаходяться у межах 452,00 – 639,67 мг/дм³. Рівень води у 2016 році знизився у зв'язку з підвищенням середньорічної температури, особливо у літній період, що призвело до маловодності, у порівнянні з минулими роками, тому виявлялось деяке збільшення сольового складу та сухого залишку.

Якщо порівняти якість води річки Південний Буг у динаміці руху від верхнього створу на території Миколаївської області до м. Миколаєва, спостерігається постійний та поступовий зріст мінералізації у Бузькій воді – це є наслідком високої мінералізації природних вод (приток річки та підземних вод).

Вміст біогенних елементів групи азоту знаходиться значно нижче ГДК для водойм госппитного водокористування: разові концентрації амонію сольового становлять $0,00 - 0,39 \text{ мг/дм}^3$, нітритів – $0,01 - 0,09 \text{ мг/дм}^3$, нітратів – $0,32 - 4,32 \text{ мг/дм}^3$. У порівнянні з 2015 роком середні значення концентрації елементів групи азоту декілька збільшились [403].

Разові значення БСК_п коливаються в межах $0,88 - 6,36 \text{ мгО}_2/\text{дм}$ (ГДК $3,00 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$). Перевищення зафіксовано у 13 відібраних пробах у 5-ти створах, які знаходяться: у м. Первомайську – максимально в 1,7 рази, в с. Олексіївка (питний водозабір м. Южноукраїнськ) – максимально в 2,1 рази, на Олександрівському водосховищі – максимально в 1,6 рази, у м. Вознесенську – максимально у 1,9 раз та в с. Ковалівка – максимально в 1,1 рази. Значення ХСК знаходяться в межах $11,76 - 26,47 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, при ГДК $15,0 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Перевищення зафіксовані у 34 пробах із 35 відібраних, максимально в 1,8 рази.

Середні значення заліза загального знаходиться у межах норми і становлять $0,141 - 0,186 \text{ мг/дм}^3$ при ГДК $0,3 \text{ мг/дм}^3$, зафіксовано разове перевищення у створі с. Олексіївка в 1,1 рази. Мали місце разові незначні перевищення в 4-х пробах за магнієм, середньорічні значення якого знаходяться в межах норми ГДК 40 мг/дм^3 та становлять $31,92 - 38,10 \text{ мг/дм}^3$.

Вміст міді, нікелю та цинку знаходиться нижче ГДК для водойм госппитного водокористування. Середні концентрації цинку спостерігались $0,027 - 0,034 \text{ мг/дм}^3$, нікелю $0,010 - 0,016 \text{ мг/дм}^3$, міді $0,003 - 0,005 \text{ мг/дм}^3$ марганцю $0,032 - 0,035 \text{ мг/дм}^3$. Хром шестивалентний, трьохвалентний і кадмій у воді не виявлені.

Вміст АПАР визначається від $0,028 - 0,035 \text{ мг/дм}^3$ – не нормується.

У порівнянні з 2015 роком в створах на річці нафтопродукти відсутні.

Концентрації решти гідрохімічних показників знаходяться значно нижче ГДК для водойм госпитного водокористування, ОБУВ 1990 року та ГОСТ 2761-84.

На основі моніторингових досліджень, аналізуючи показники гідрологічних вимірювань з 2004 по 2016 роки, з інтервалом у 3 роки, показана динаміка перевищень у відсотковому відношенні (рис. 3.3). Найбільший відсоток перевищень ГДК за цей період був зафіксований у 2007 р. по створу р. Інгул с. Розанівка, який максимально становив 24,32 %. Як видно з діаграми, кількість гідрохімічних показників, які не відповідають встановленим нормам, істотно збільшується з наближенням до міста Миколаєва, виключенням є 4 створ, який знаходиться біля міста Южно-Українськ – Ташлицьке водосховище.

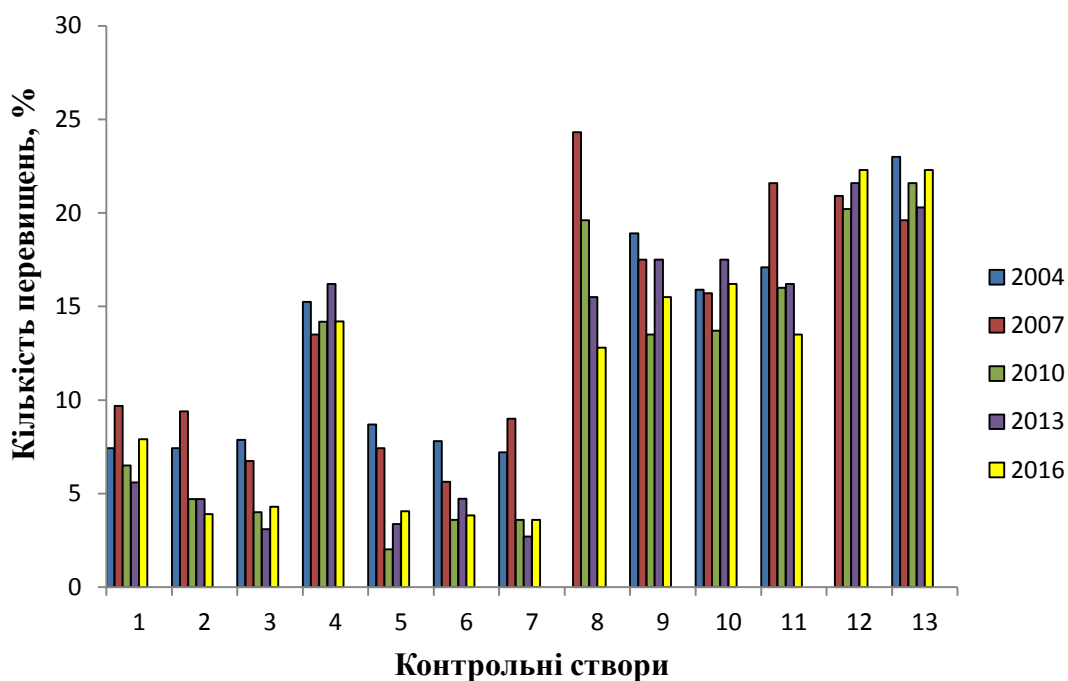


Рисунок 3.3 - Відсоткове перевищення значень ГДК по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 роки за основними контрольними створами (створи на рис. 3.2)

Ташлицьке водосховище – водойма-охолоджувач Южно-Української АЕС, – яке знаходиться на балці Ташлик. Проби відбирали щоквартально. У

2016 році виконано 148 визначень та зафіксовано 21 перевищення ГДК. Вода у водосховищі є мінералізованою, середньорічний показник сухого залишку складає $1086,75 \text{ мг/дм}^3$. Разові значення сухого залишку знаходиться у межах $1032,00 - 1148,00 \text{ мг/дм}^3$, при ГДК 1000 мг/дм^3 , максимальне перевищення у 1,1 рази. Мінералізація води є практично стабільною протягом 10 останніх років. Вода у водосховищі жорстка, середньорічна загальна жорсткість складає $9,31 \text{ мг-екв/дм}^3$. Разові значення загальної жорсткості становлять $8,95 - 9,80 \text{ мг/дм}^3$, при ГДК $7,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, перевищення зафіксовані у всіх пробах, максимально в 1,4 рази; концентрація магнію становила $71,74 - 89,98 \text{ мг/дм}^3$ при ГДК $40,0 \text{ мг/дм}^3$, максимальне перевищення у 2,2 рази. рН $8,40 - 8,84$ при ГДК $6,5 - 8$, максимальне перевищення у 1,04 рази. Лужність становила від 5,20 до 6,40 мг-екв/дм³ при ГДК $0,5 - 6,5 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Підвищена мінералізація формується у Ташлицькому водосховищі внаслідок концентрування розчинених мінеральних і органічних речовин завдяки фізико-хімічним процесам випаровування води (велика площа водосховища і підвищена температура до $30,5^\circ\text{C}$).

Вміст біогенних елементів групи азоту та солей важких металів знаходиться значно нижче ГДК для водойм госппитного водокористування.

Має місце перевищення ГДК за органічними сполуками ХСК та БСК_п. Разові значення ХСК коливаються від 16,67 до $25,13 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ при ГДК $15,0 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, перевищення зафіксовані в усіх пробах, максимально у 1,7 рази.

Концентрація органічних сполук БСК_п в середньому становить $2,56 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ при ГДК $3,00 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. У деяких пробах зафіксовані перевищення, максимально в 1,1 рази. Якщо порівнювати з попередніми роками, незначне перевищення рН спостерігалось у 2007 та 2013р. і становило 8,72 при нормі ГДК 8,50.

Концентрації решти забруднюючих речовин знаходяться значно нижче нормативних значень.

Басейн річки Південний Буг в межах області нараховує 47 річок довжиною більше 10 км, а довжина самої річки в межах області дорівнює 257 км. На тери-

торії Миколаївщини основними притоками річки Південний Буг є річки Кодима – 59,0 км, Синюха – 24,0 км, Мертвовод – 92,0 км, Чичиклія – 89,0 км, Гнилий Сланець – 105,5 км та Інгул – 179,0 км (довжина річок надана у межах області) [421].

У 2016 році з річки Мертвовод (ліва притока р. Південний Буг, створ 8), проби відбиралися щоквартально. Виконано 148 вимірювань та зафіксовано 23 перевищення ГДК.

Кисневий режим річки задовільний та знаходиться в межах 8,69–14,30 мг $O_2/дм^3$. Вода жорстка, середньорічний показник загальної жорсткості складає 11,55 мг-екв/ $дм^3$ при ГДК 7,0 мг-екв/ $дм^3$. Виявлені перевищення в 3-х пробах, максимальне в 2,9 рази.

Мінералізація води підвищена, середньорічний показник сухого залишку складає 1332,00 мг/ $дм^3$ на інтервалі 536,00 – 2665 мг/ $дм^3$ при ГДК 1000 мг/ $дм^3$, максимальне перевищення у 2,7 рази.

Інші середньорічні показники складають: за магнієм – 70,83 мг/ $дм^3$ у межах разових значень 29,18 – 126,46 мг/ $дм^3$, при ГДК 40,00 мг/ $дм^3$, у 75 % відібраних проб спостерігалось перевищення, максимально в 3,2 рази; за натрієм – 204,08 мг/ $дм^3$ на інтервалі 60,50 – 402,60 мг/ $дм^3$ (ГДК 200 мг/ $дм^3$), деякі перевищення у 2,0 рази; за сульфатами – 412,74 мг/ $дм^3$ на інтервалі від 93,44 – 697,60 мг/ $дм^3$ (ГДК 500 мг/ $дм^3$); за кальцієм – 108,50 мг/ $дм^3$ на інтервалі від 70,00 – 198,00 мг/ $дм^3$ (ГДК 180 мг/ $дм^3$). Для цієї річки підвищений сольовий склад та мінералізація є природною.

Біогенні елементи групи азоту знаходяться значно нижче ГДК. Спостерігається забруднення води органічними сполуками: середньорічне значення ХСК складає 36,80 мг $O_2/дм^3$ у межах разових визначень від 23,57 – 42,75 мг- $O_2/дм^3$ (ГДК 15,0 мг $O_2/дм^3$) у всіх пробах зафіксовано перевищення, максимально в 2,85 рази; середньорічне БСК_n складає 10,43 мг $O_2/дм^3$ на інтервалі 1,46 – 25,38 мг $O_2/дм^3$ (ГДК 3,0 мг $O_2/дм^3$) у 75 % проб зафіксовані перевищення, максимальне у 8,46 рази. Якщо проаналізувати якість води з 2004 р., то, наприклад, у 2007 році спостерігалось перевищення ГДК за цим

показником, який становив $11,15 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ при нормі ГДК $3,0 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ (рис. 3.4). Також у цей рік був максимально високим у річці Мертвовод вміст заліза – $0,79 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (ГДК = $0,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$) (Рисунок 3.5). Концентрації решти забруднюючих речовин знаходяться значно нижче нормативних значень.

Річка Синюха (ліва притока річки Південний Буг) – 1 створ, знаходиться у Миколаївській області (район питного водозабору м. Первомайськ).

Протягом 2016 року відібрано 12 проб, виконано 444 гідрохімічних вимірювання та зафіксовано 35 перевищень ГДК.

Кисневий режим річки задовільний. Жорсткість води знаходиться в межах $6,30 - 7,30 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$, при ГДК $7,0 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$, перевищення зафіксовано у 1,04 рази. Сухий залишок спостерігається в межах $535,00 - 642,00 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при ГДК $1000 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Лужність у воді знаходиться в межах $6,30 - 7,30 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$, (ГДК $0,50 - 6,50 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$). Перевищення зафіксовано в 25 % проб, максимально у 1,12 рази. Вміст магнію становить $36,48 - 48,64 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (ГДК $40,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$), перевищення спостерігалось у 7 пробах, максимально у 1,2 рази.

Концентрації біогенних елементів групи азоту знаходяться значно нижче рівня ГДК. Разові концентрації амонію сольового – у межах $0,00 - 1,11 \text{ мг}/\text{дм}^3$, нітритів – $0,01 - 0,09 \text{ мг}/\text{дм}^3$, нітратів – $0,51 - 6,35 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Концентрації БСК_п знаходяться у межах $2,21 - 6,93 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ (ГДК $3,00 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$), перевищення спостерігались майже у всіх пробах, максимальне у 2,3 рази.

При ГДК $15,00 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ перевищення за ХСК спостерігались у 12 пробах, максимальне в 2,5 рази.

Концентрації заліза загального у р. Синюха вище м. Первомайськ знаходяться у межах $0,137 - 0,300 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Концентрації міді спостерігаються в межах $0,004 - 0,006 \text{ мг}/\text{дм}^3$, нікелю $0,010 - 0,037 \text{ мг}/\text{дм}^3$, цинку $0,029 - 0,052 \text{ мг}/\text{дм}^3$, що значно нижче ГДК.

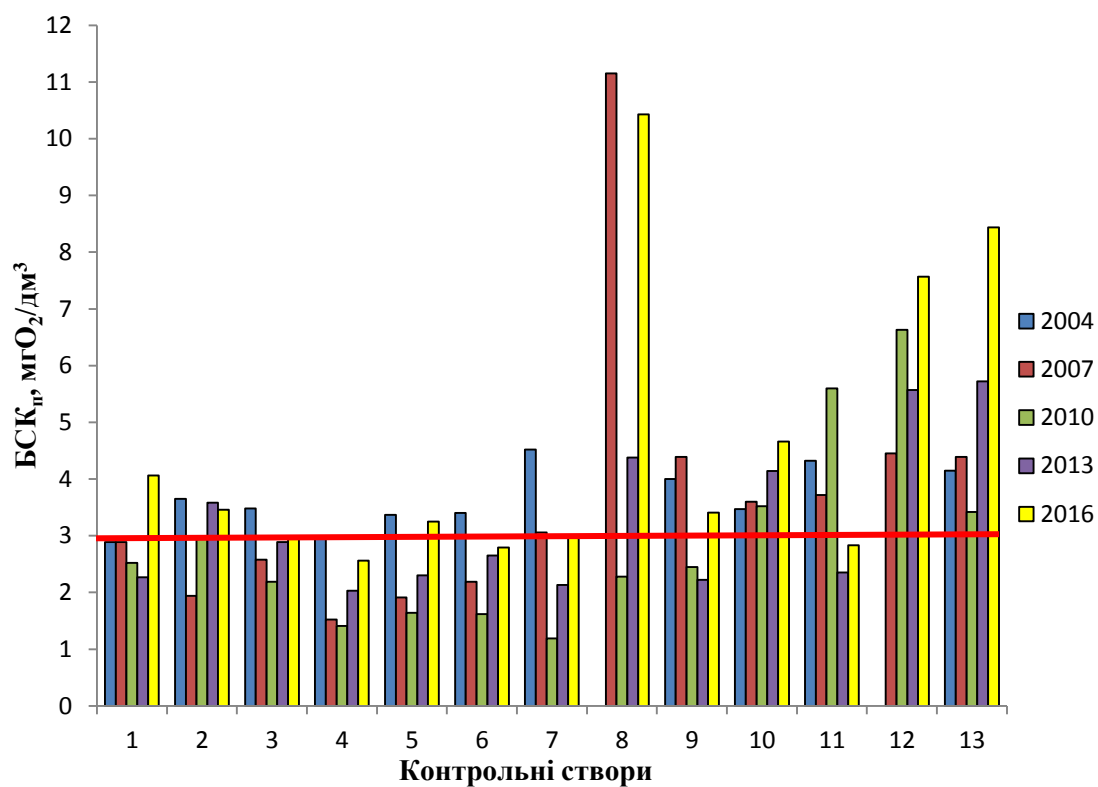


Рисунок 3.4 – Динаміка БСК_п по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік,
ГДК = 3,00 мг О₂/дм³

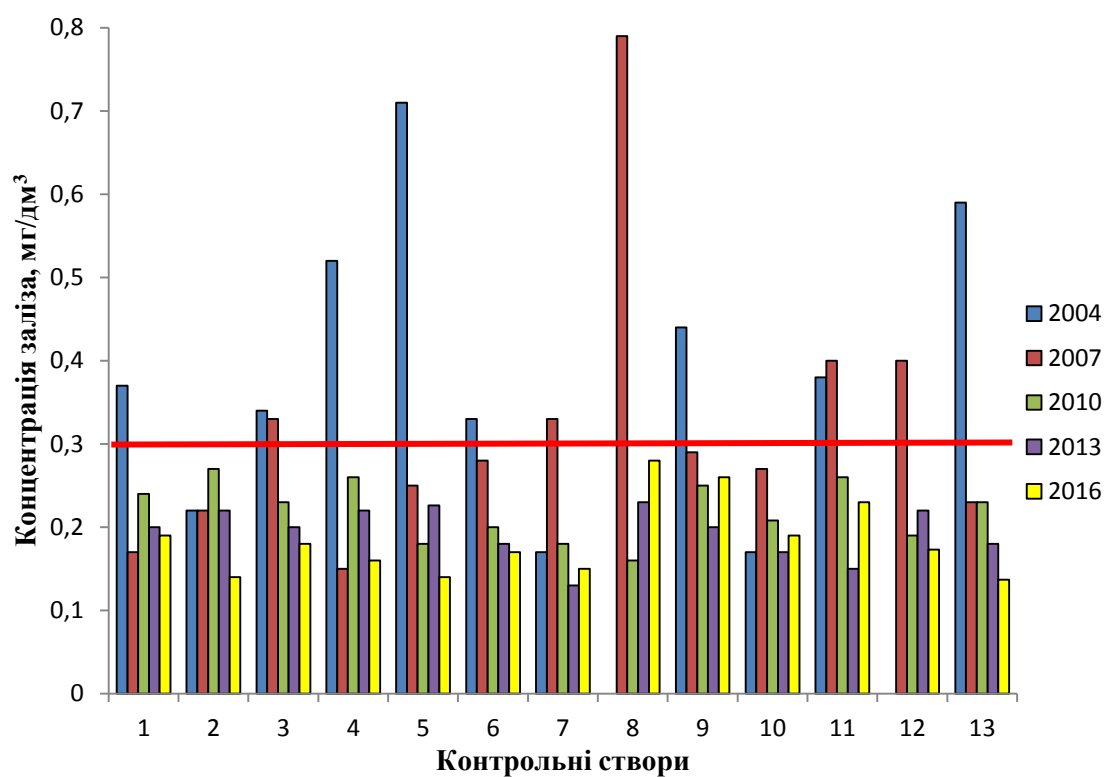


Рисунок 3.5 – Динаміка вмісту заліза по басейну р. Південний Буг з 2004 по
2016 рік, ГДК = 0,3 мг/дм³

АПАР визначались у межах $0,021 - 0,146 \text{ мг/дм}^3$. Хром та кадмій не виявлені. Концентрації решти показників знаходяться значно нижче рівня ГДК. Якість води в місці водозабору залишається стабільною протягом останніх років.

Річка Інгул є лівою притокою річки Південний Буг у нижній течії і бере початок у с. Родниківка Кіровоградської області. Протікає через м. Кропивницький, Кіровоградський, Компаніївський, Новгородківський, Бобринецький та Устинівський райони (південна лісостепова зона), далі тече у степовій зоні Миколаївської області. Джерелом забруднень поверхневих вод басейну річки Інгул є поверхневий і дренажний стік з сільськогосподарських угідь, побутові стічні води міст та інших населених пунктів, тваринницькі комплекси, лікарні, а також промислові підприємства.

На території Миколаївської області на річці Інгул за 2016 рік було відібрано 23 проби, виконано 851 гідрохімічне визначення та зафіксовано 143 перевищення ГДК.

Жорсткість води у річці Інгул знаходиться у межах $10,70 - 26,50 \text{ мг-екв/дм}^3$ при ГДК $7,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, сухий залишок – у межах $1217,00 - 7124,00 \text{ мг/дм}^3$, при ГДК 1000 мг-екв/дм^3 . Загалом, вода у річці Інгул на території Миколаївської області є жорсткою і мінералізованою. Вміст органічних сполук БСК_п знаходиться у межах середньорічних $2,83 - 7,57 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Показник ХСК знаходиться у межах середньорічних $23,80 - 43,69 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ при ГДК $15 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Найбільше перевищення ГДК було зафіксовано у 2016 році по створу р. Інгул (пішохідний міст). Біогенні елементи групи азоту знаходяться нижче ГДК для водойм госппитного водокористування.

У створі питного водозабору м. Новий Буг Софіївське водосховище спостерігалися перевищення ГДК за наступними показниками: БСК_п у 8 пробах, максимально у 3,1 раз; ХСК – у 11 пробах, максимально у 3,37 раз; жорсткість загальна - у 12 пробах, максимально в 1,89 рази; сульфати - у 6-и пробах, максимально у 1,1 раз; магній – у 12 пробах, максимально у 6,8 раз; сухий залишок – 12 пробах, максимально в 1,52 рази; натрій в 11 пробах максимально в 1,25

рази.

На території Миколаївської області річка Інгул є більш забрудненою мінеральними солями. Найбільші перевищення ГДК зафіксовані у створі, який знаходиться у м. Миколаїв, старий пішохідний міст, що говорить про явний антропогенний вплив на р. Інгул.

Перевищення ГДК спостерігається за такими показниками: БСК_п максимально у 2,8 раз; ХСК максимально у 3,36 раз; жорсткість загальна – у 4,2 рази; сульфати – у 1,25 раз; магній – у 6,8 раз; сухий залишок – у 7,1 рази; натрій – у 10,2 рази; калій – у 1,8 рази.

Оцінка якості води приток річки Південний Буг за період 2004 – 2016 роки проводилась у найбільш характерних створах спостережень за якістю води в сітці Державної екологічної інспекції в Миколаївській області, Миколаївського регіонального управління водних ресурсів, Миколаївського обласного центру з гідрометеорології.

За середньобаторічними показниками сухого залишку можна говорити, що хімічний склад води основних приток характеризується середніми та підвищеними величинами мінералізації в річках Синюха та Кодима. Високі і дуже високі середньобаторічні значення мінералізації спостерігаються в річці Інгул та річці Мертвовод (табл. 3.1). Перевищення ГДК за період 2004 - 2016 років склало 1,1 – 3,2 ГДК у р. Інгул та 2,1 – 2,7 ГДК у р. Мертвовод.

Дуже важливим показником якісного стану води будь-якої річкової екосистеми є характерна для неї кількість сполук азоту й фосфору. Ці елементи часто безпосередньо управляють інтенсивністю несприятливого, з точки зору користувача, процесу евтрофікації води. Основними джерелами надходження біогенів у водне середовище є скиди господарсько-побутових та промислових стічних вод, територіальні поверхневі стоки (мінеральні добрива, відходи тваринного і рослинного виробництва) та атмосферні опади. Крім того, важливим механізмом збагачення вод азотними сполуками є процеси зв'язування вільного азоту водними організмами, а збільшення фосфорного потенціалу вод може бути результатом вивітрювання і розчинення фосфорних мінералів і процесів еро-

зії ґрунтів – особливо ґрунтів у басейнах з розвинутим сільським господарством [422].

Таблиця 3.1 - Вміст головних іонів у воді основних приток річки Південний Буг у межах Миколаївської області за 2004 – 2016 роки, мг/дм³

Показник* Річка	Сухий за- лишок	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Кодима	<u>795,5-</u> <u>1309</u> 930,7	<u>76,7-344</u> 181,9	<u>78,2-154,8</u> 96,1	<u>78,2-122,9</u> 95,4	<u>48,6-80</u> 55,9
Синюха	<u>548-661,8</u> 608,1	<u>49,5-133,8</u> 91,0	<u>45,6-64,2</u> 53,1	<u>53,4-69,2</u> 60,7	<u>40,8-51</u> 44,1
Мертвовод	<u>2144-</u> <u>2708,3</u> 2444,3	<u>628-1114,8</u> 896,7	<u>237,2-332</u> 286,7	<u>176,3-254</u> 200,0	<u>70,4-134</u> 112,3
Інгул					
с. Розанівка (на межі з Кіро- воградською об- ластю)	<u>1210-1396</u> 1283	<u>284-475</u> 367,4	<u>127-168</u> 143	<u>108-116</u> 111	<u>59-74</u> 69
м.иБаштанка (в районі скиду КП «Міський водоканал»)	<u>1227-1476</u> 1313	<u>164-527</u> 398	<u>124-188</u> 167	<u>112-123</u> 116	<u>67-90</u> 76
м. Миколаїв	<u>1413-3177</u> 2127	<u>171-633</u> 407	<u>232-1265</u> 618	<u>78-125</u> 105	<u>81-116</u> 100

Примітка: *(над ризкою – мінімальні і максимальні значення, під ризкою – середні значення)

Азот і фосфор – це елементи, які відрізняються великою різноманітністю форм у водному середовищі. Серед великої кількості мінеральних і органічних сполук азоту й фосфору найбільше значення мають сполуки, що легко засвоюються – ортофосфати й амонійні солі, які для більшості рослинних організмів відіграють роль основних поживних речовин [422].

До числа неорганічних сполук азоту належать іони NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻. Нітратні іони – це кінцевий продукт складного процесу мінералізації речовин, які

містять азот [423]. Головним джерелом нітратів у поверхневих водах є ґрунтовий шар, у якому вони накопичуються як за рахунок природних процесів, так і за рахунок внесення в ґрунти азотних добрив [423].

Порівнюючи дані багаторічних спостережень за вмістом, розподілом і динамікою у часі NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} у водах основних приток річки Південний Буг, можна зазначити, що концентрації коливаються від зменшення вмісту сполук азоту та фосфатів у всіх притоках у 2008 році та подальшим підвищенням.

Вміст біогенних речовин у воді приток р. Південний Буг варіював у широких межах (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 - Вміст біогенних елементів у воді приток р. Південний Буг за 2004 – 2016 роки, мг/дм³

Показник* Річка	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
Кодима	<u>0,28-0,54</u> 0,41	<u>0,005-0,05</u> 0,02	<u>0,9-2,2</u> 1,4	<u>0,205-0,997</u> 0,66
Синюха	<u>0,23-0,49</u> 0,36	<u>0,025-0,076</u> 0,05	<u>3,9-16,6</u> 9,6	<u>0,186-0,525</u> 0,44
Мертвовод	<u>0,39-1,14</u> 0,61	<u>0,059-0,136</u> 0,09	<u>9,1-17,4</u> 12,4	<u>0,173-0,38</u> 0,29
Інгул				
с. Розанівка (на межі з Кіровоградською обл.)	<u>0,21-0,5</u> 0,37	<u>0,048-0,135</u> 0,082	<u>9,6-19,9</u> 14,7	<u>0,66-1,14</u> 0,96
м. Баштанка (у районі скиду КП «Міський водоканал»)	<u>0,28-0,8</u> 0,47	<u>0,076-0,3</u> 0,134	<u>4,8-10,7</u> 8,1	<u>0,45-1,1</u> 0,73
м. Миколаїв	<u>0,22-0,98</u> 0,46	<u>0,029-0,062</u> 0,042	<u>1,3-8,9</u> 4,3	<u>0,22-0,75</u> 0,51

Примітка: *над ризикою – мінімальні і максимальні значення, під ризикою – середні значення

Середньобагаторічні концентрації амонію сольового перевищували ГДК у р. Мертвовод у 1,2 рази. Перевищення ГДК спостерігались також у р. Кодима та р. Інгул.

Середньобагаторічний вміст нітритів у воді досліджуваних приток становив 1,1 ГДК. Відомо, що нітрити є нестійкою перехідною формою перебування азоту в природних водоймах та як показник забруднень мають значно менше аналітичне значення, ніж інші параметри азоту. Великі концентрації нітритного азоту можуть свідчити про потенційне забруднення води продуктами розпаду азотних сполук тваринного походження [422].

Як показали дослідження, концентрації NO_3^- у воді приток р. Південний Буг не перевищували ГДК. У річкових водах не виявлено їх концентрування, оскільки нітрати вживаються гідробіонтами [423, 424].

Вміст фосфатів у воді приток р. Південний Буг стабільно перевищував ГДК, у 2008 році знизився, але зниження їх концентрації нижче ГДК не спостерігалось.

Динаміка вмісту органічних речовин у річковій воді в основному визначається надходженням їх із сільськогосподарськими стічними водами [407].

У Бузькому лимані (район технічного водозабору Миколаївської ТЕЦ) у 2016 році проби відбиралися щоквартально, виконано 148 вимірювань та зафіксовано 33 перевищення ГДК.

Кисневий режим у лимані задовільний. Вода жорстка (середньорічна жорсткість складає $25,78 \text{ мг-екв/дм}^3$) і високомінералізована (середньорічний сухий залишок складає $6385,75 \text{ мг/дм}^3$). Вода характеризується підвищеним вмістом хлоридів (середньорічний – $2991,90 \text{ мг/дм}^3$), магнію (середньорічний – $237,43 \text{ мг/дм}^3$) та натрію (середньорічний – $1842,88 \text{ мг/дм}^3$ (ГДК = $200,0 \text{ мг/дм}^3$)). Висока мінералізація є природною для лиману і пояснюється згінно-нагінними явищами [405].

Води Бузького лиману забруднені органічними сполуками, середньорічні значення яких складають: ХСК – $30,38 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, БСК_п – $8,44 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Показники залишилися майже на рівні останніх років (рис. 3.4).

Вміст біогенних елементів групи азоту знаходиться значно нижче ГДК.

Перевищення норм СанПіН № 4630-88 для водойм госппитного водокористування, ОБУВ 1990 року та ГОСТ 2761-84 у Бузькому лимані мало місце за наступними показниками: ХСК – 39,91 мгО₂/дм³, максимальне в 2,7 раз; БСК_п – 22,77 мг О₂/дм³, максимальне у 7,6 рази; жорсткість – 37,70 мг-екв/дм³, максимальне у 5,4 рази; сухий залишок – 9547,00 мг/дм³ при ГДК, максимальне у 9,5 разів; сульфати – 691,0 мг/дм³, максимальне у 1,4 рази; хлориди – 4759,43 мг/дм³, максимальне у 13,6 раз; магній – 366,02 мг/дм³, максимальне у 9,15 разів; натрій – 2911,00 мг/дм³, максимальне у 14,6 разів; калій – 127,80 мг/дм³, максимальне у 2,6 рази.

У 2016 р. були зафіксовані у Бузькому лимані перевищення за такими показниками: магній – 237,0 мг/дм³ (ГДК 40,0 мг/дм³); натрій – 1846 мг/дм³ (ГДК 200,0 мг/дм³); калій – 82,0 мг/дм³ (ГДК 50,0 мг/дм³); хлориди – 2992,0 мг/дм³ (ГДК 350,0 мг/дм³); сухий залишок – 6385 мг/дм³ (ГДК 1000,0 мг/дм³); жорсткість – 25,78 мг/дм³ (ГДК 7,0 мг/дм³) (рис. 3.6–3.12).

На якість води у цьому створі, крім згінно-нагінних явищ, мають вплив скиди забруднених стічних вод Миколаївського водоканалу. Нижче показані динаміка показників якості води протягом 12 років за контрольними створами.

Отже, за даними моніторингових досліджень за останні 12 років найвищі значення таких показників, як сухий залишок, хлориди, калій, натрій, магній, загальна жорсткість, БПК_п та ХСК спостерігалися у Бузькому лимані та р. Інгул, у м. Миколаєві. А показник ХСК, який є одним з основних показників, що показує рівень антропогенного забруднення природних вод органічними речовинами, залишається стабільно високим за всіма точками моніторингу.

Таким чином, хоча за останні роки рівень промислового виробництва і сільського господарства Миколаївщини не зріс, забруднення основних приток р. Південний Буг у межах Миколаївської області залишається досить високим та навіть зростає.

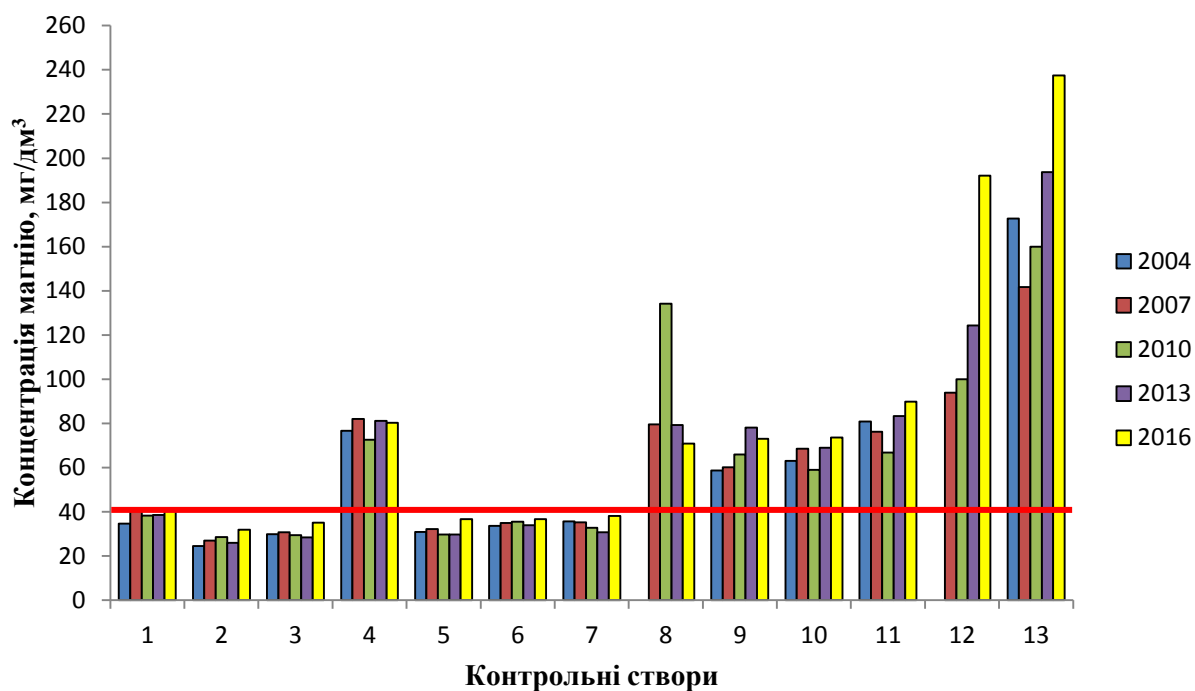


Рисунок 3.6 – Динаміка концентрації магнію по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік, ГДК = 40,0 мг/дм³

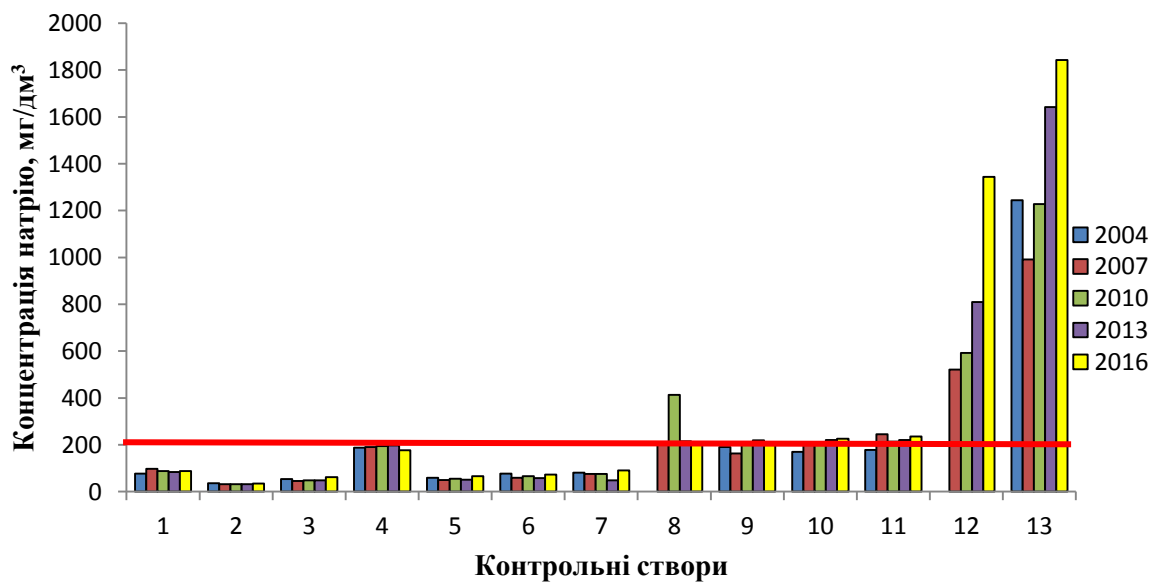


Рисунок 3.7 – Динаміка концентрації натрію по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік, ГДК = 200,0 мг/дм³

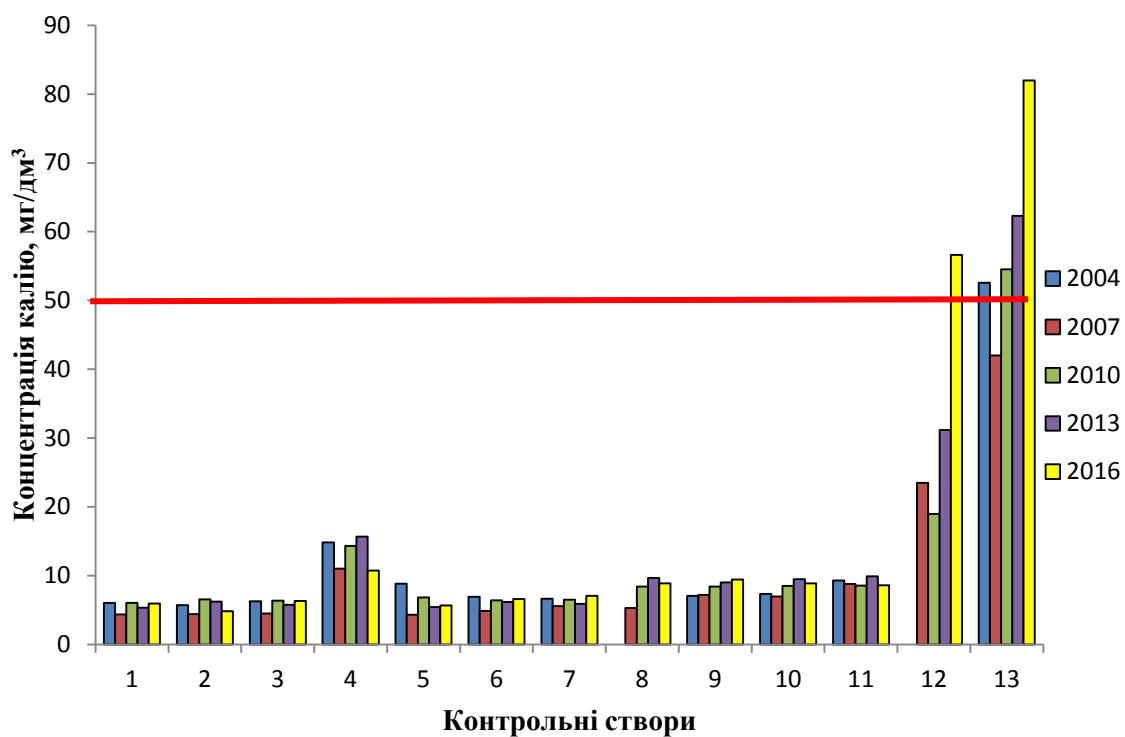


Рисунок 3.8 – Динаміка концентрації калію по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік, ГДК = 50,0 мг/дм³

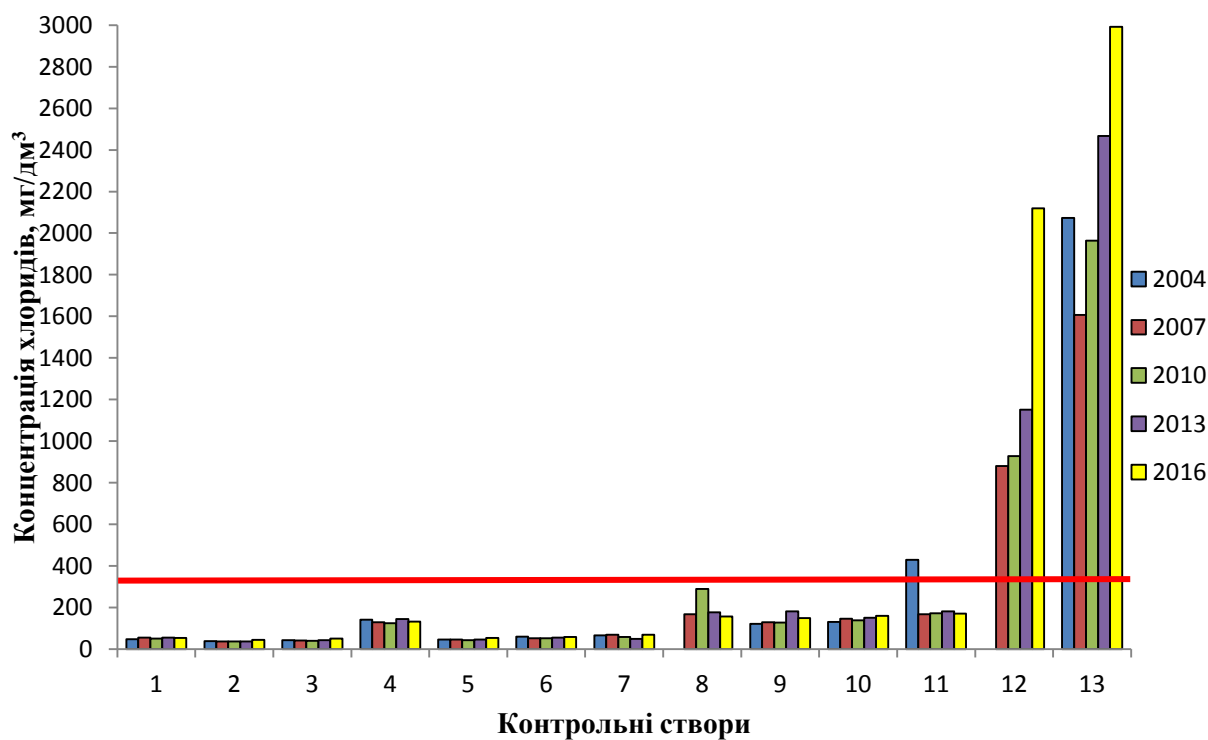


Рисунок 3.9 – Вміст хлоридів по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік, ГДК = 350,0 мг/дм³

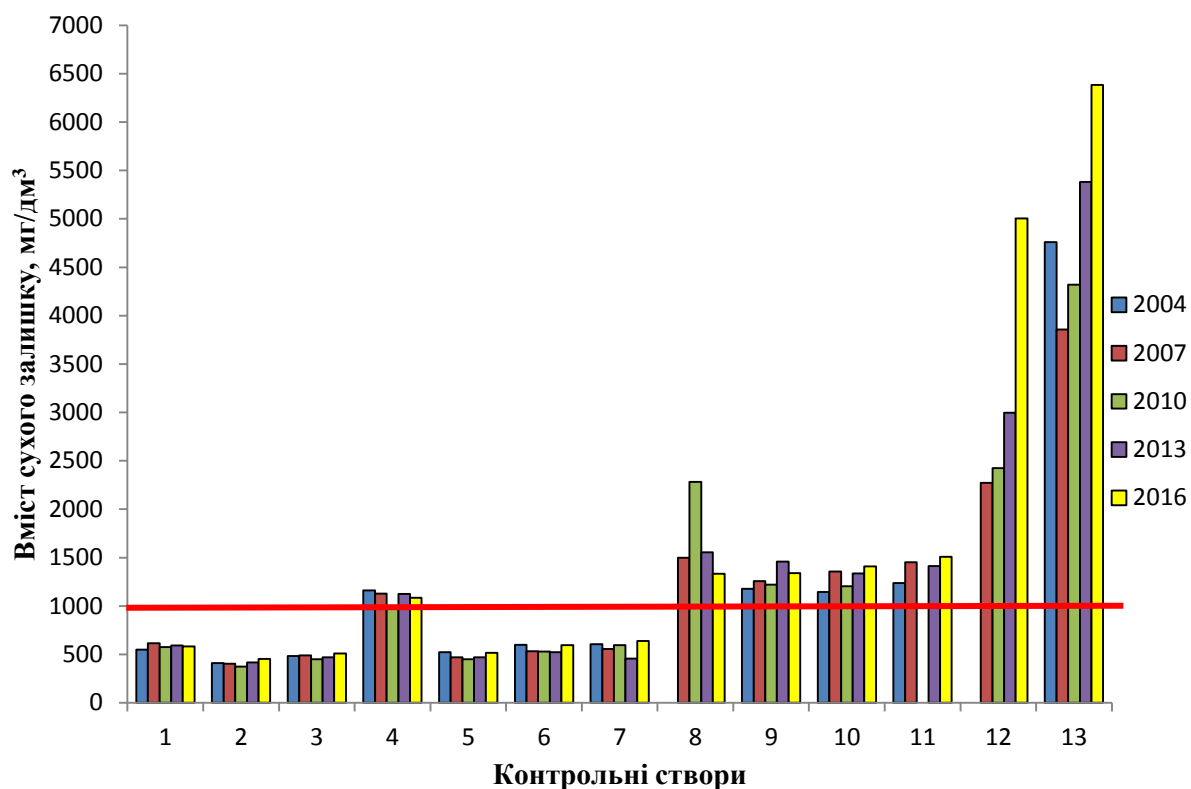


Рисунок 3.10 – Динаміка вмісту сухого залишку у воді р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік, ГДК = 1000,0 мг/дм³

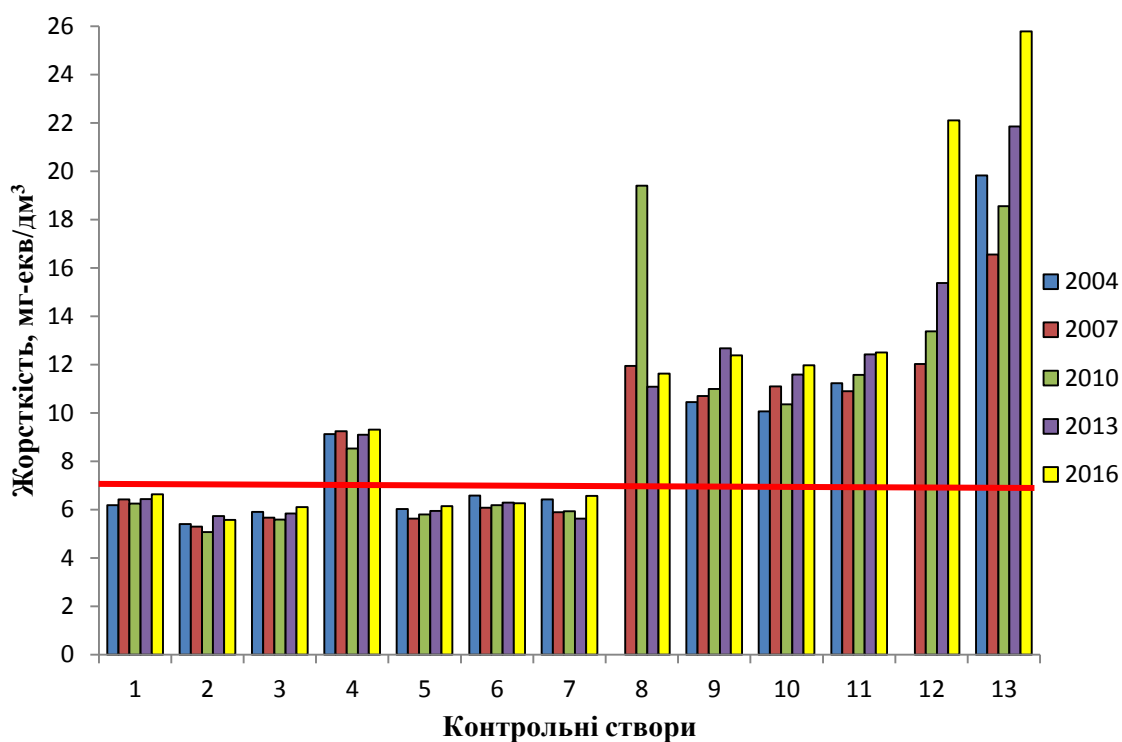


Рисунок 3.11 – Динаміка жорсткості води р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік, ГДК = 7,0 мг-екв/дм³

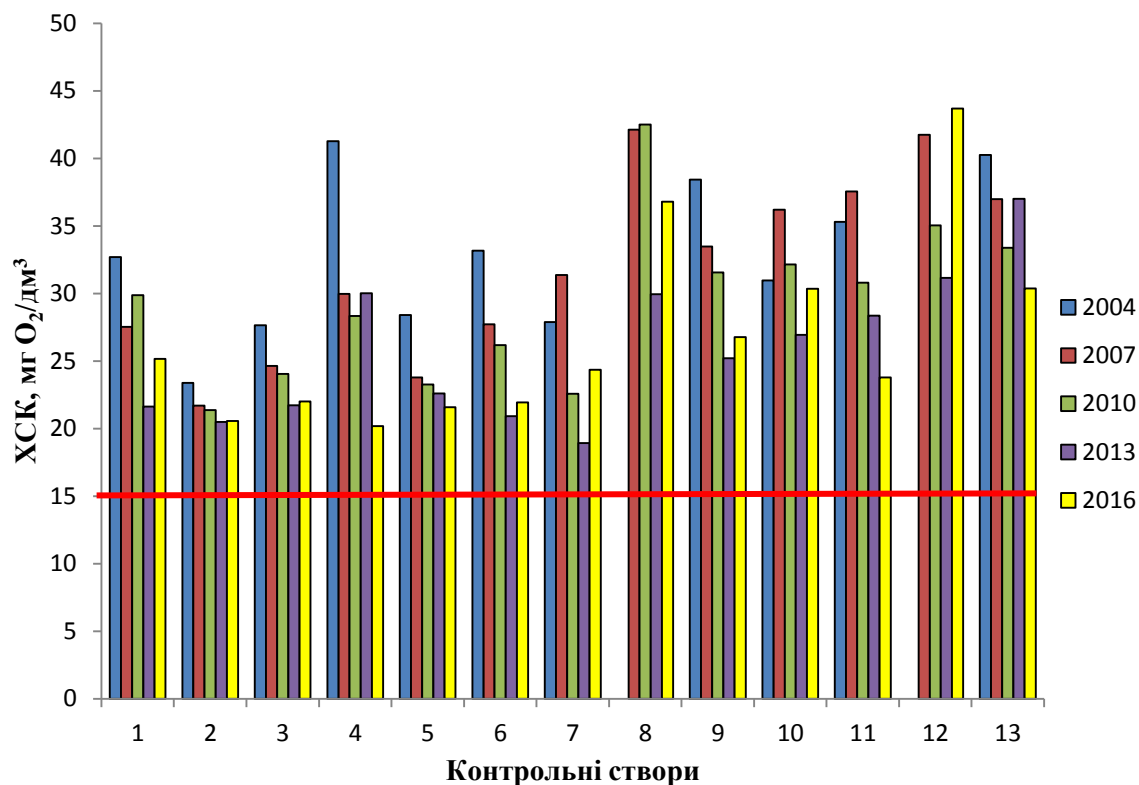


Рисунок 3.12 – Динаміка ХСК по басейну р. Південний Буг з 2004 по 2016 рік,
ГДК = 15,0 мгО₂/дм³

3.3 Аналіз якості води Бузького лиману в районі впливу Миколаївського торгівельного порту

Морський порт Миколаїв розташований біля лівого берега закруту ріки Південний Буг, в 35 км вгору за течією від місця впадання ріки в Дніпровський лиман. Порт сполучений з морем Бузько-Дніпровським лиманським каналом, що проходить по Дніпро-Бузькому лиману і річці Південний Буг.

Загальна площа території морського порту Миколаїв складає 94 га. Підприємство межує з півночі забудовою міста Миколаїв, заходу і південного сходу — виробничими об'єктами сусідніх підприємств. Захисні споруди в порту відсутні.

Площа акваторії морського порту дорівнює 224,5 га, загальна довжина причального фронту — 2920,0 м. Порт має чотирнадцять діючих причалів.

Плани-схеми акваторії морського порту Миколаїв приведені на рис. 3.13.

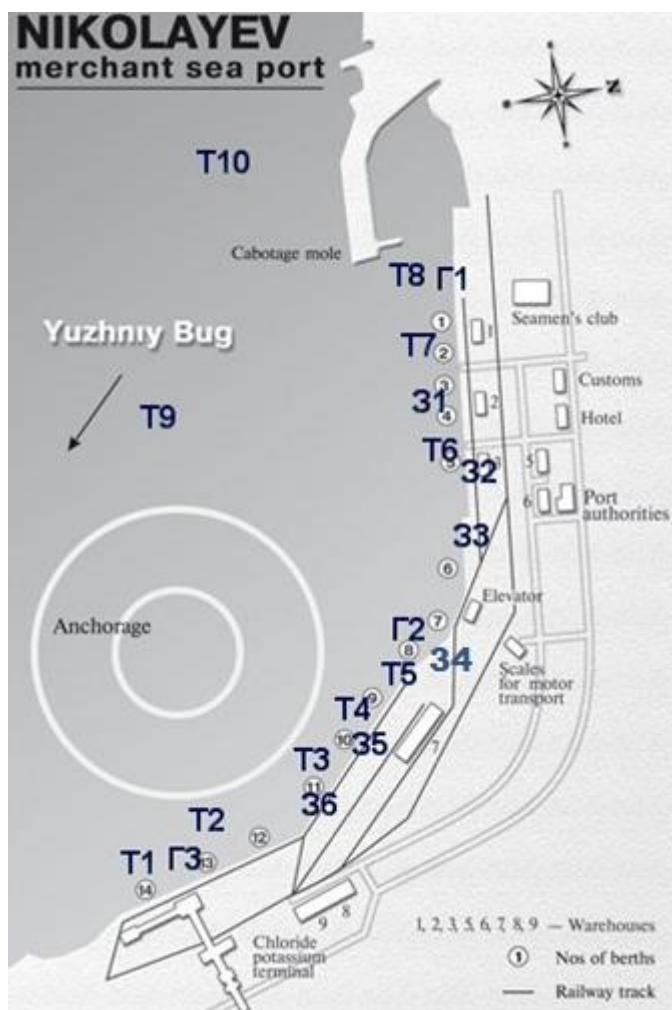


Рисунок 3.13 – Карта-схема Миколаївського торгівельного порту з нанесеними точками контролю: Г1 – Г3, 31 – 36 – точки контролю біля зливостоків; Т1 – Т8 – точки контролю біля причалів; Т9 – Т10 – фонові точки контролю біля буїв

Злизова каналізація порту має розгалуджену мережу дощоприймачів, розташованих по території порту. Дощоприймачі, що знаходяться на причалах і відкритих складах зберігання вантажів, задрасні, що запобігає попаданню забруднюючих речовин у водний об'єкт з дощовими та талими стічними водами. На території порту є станція очищення лляльних вод, яка здійснює очистку лляльних вод, що зібрані з суден.

Водовідведення дощових і талих вод здійснюється в Бузький лиман по 9 зливостокам (6 – портовських зливостоків та 3 – міських зливостока), що зна-

ходяться в тілі причалів. Випуски періодично очищуються, зібрані осади вивозяться на звалище [425].

Результати аналізів відібраних проб у точках контролю якості поверхневих вод у районі розташування порту та фонових значень гіdroхімічних показників представлені у таблицях 3.3 – 3.6. У відповідності з "Правилами промислового рибальства ..." Бузький лиман є водним об'єктом рибогосподарського значення вищої категорії [426].

Таблиця 3.3 – Показники якості поверхневого шару води Бузького лиману в районі розташування причалів «Адміністрації морських портів України» за 2016 рік

№ з/п	Показники	Концентрації за місцями відбору проб*, мг/дм ³		
		Зливосток Г1, причал № 0	Зливосток Г2, причал № 8	Зливосток Г3, причал № 13
1	2	3	4	5
1.	Мінералізація	<u>1600 – 10616</u> 5659	<u>1720 – 10424</u> 5786	<u>4230 – 10480</u> 6387,5
2.	Сульфати	<u>280,5 – 1069,0</u> 629,8	<u>300 – 1002</u> 556,5	<u>312 – 800</u> 571,1
3.	Нітрати	<u>2,0 – 106,0</u> 32,5	<u>4,00 – 31,00</u> 14,03	<u>0,10 – 43,00</u> 16,23
4.	Нітрити	<u>0,03 – 0,17</u> 0,10	<u>0,03 – 1,92</u> 0,54	<u>0,05 – 0,117</u> 0,07
5.	Залізо загальне	<u>0,01 – 0,98</u> 0,36	<u>0,07 – 1,00</u> 0,41	<u>0,07 – 0,20</u> 0,10
6.	Хлориди	<u>195,0 – 5250,0</u> 2647,5	<u>168 – 5250</u> 2692	<u>1000,0 – 5149,0</u> 2924,8
7.	Фосфати	<u>0,03 – 5,90</u> 1,51	<u>0,01 – 4,50</u> 1,15	<u>0,07 – 0,10</u> 0,08
8.	ХСК	<u>20 – 240</u> 97	<u>32,0 – 400,0</u> 160,8	<u>38,0 – 200,0</u> 115,8

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5
9.	Завислі речовини	<u>29 – 330</u> 147	<u>20,0 – 183,0</u> 128,3	<u>15,0 – 98,0</u> 66,5
10.	Азот амонійний	<u>0,01 – 17,00</u> 4,72	<u>0,07 – 13,50</u> 3,58	<u>0,08 – 8,50</u> 2,56
11.	Нафтопродукти	<u>0,040 – 0,200</u> 0,135	<u>0,04 – 0,18</u> 0,11	<u>0,03 – 0,31</u> 0,21
12.	БПК ₅	<u>37 – 96</u> 52	<u>30 – 144</u> 61	<u>2 – 96</u> 37

*(над рискою – мінімальні і максимальні значення, під рискою – середні значення)

Таблиця 3.4 – Показники якості поверхневого шару води Бузького лиману в районі розташування причалів МФ ДП «АМТУ» за 2016 рік у точках контролю 1 – 5

№ з/п	Показники	Концентрації за точками контролю*, мг/дм ³				
		T1, прич. № 14	T2, прич. № 13	T3, прич. № 11	T4, прич. № 10	T5, прич. № 9
1	2	3	4	5	6	7
1.	Мінералізація	<u>1700–10644</u> 5591	<u>4200–10480</u> 6380	<u>3980–9165</u> 5924	<u>3270–9230</u> 5720	<u>3850–9450</u> 6158
2.	Сульфати	<u>248,0 – 770,0</u> 493,8	<u>332–800</u> 576	<u>310,0–834,0</u> 573,5	<u>279–746</u> 494	<u>285–745</u> 506
3.	Нітрати	<u>2,1–36,3</u> 14,5	<u>0,1–43,0</u> 16,3	<u>0,2–15</u> 9,4	<u>0,3–28</u> 11,6	<u>0,1–27,0</u> 12,0
4.	Нітриди	<u>0,10–2,00</u> 2,88	<u>0,02–0,12</u> 0,08	<u>0,04–0,12</u> 0,07	<u>0,02–0,08</u> 0,04	<u>0,02–0,08</u> 0,04
5.	Залізо загальне	<u>0,07–1,90</u> 0,73	<u>0,07–0,31</u> 0,13	<u>0,04–0,40</u> 0,15	<u>0,05–0,12</u> 0,09	<u>0,04–0,41</u> 0,15
6.	Хлориди	<u>190–5250</u> 2629	<u>1000–5149</u> 2875	<u>1100–5100</u> 2760	<u>1100–4860</u> 2785	<u>1200–4855</u> 2853
7.	Фосфати	<u>0,01–5,50</u> 1,41	<u>0,001–0,090</u> 0,060	<u>0,01–0,09</u> 0,06	<u>0,01–0,28</u> 0,10	<u>0,01–0,13</u> 0,05
8.	ХСК	<u>25,0–200,0</u> 142,8	<u>36,8–200,0</u> 40,8	<u>31,8–200,0</u> 79,0	<u>54–120</u> 83	<u>49,0–120,0</u> 93,7
9.	Завислі речовини	<u>113,0–181,0</u> 141,5	<u>15,0–113,0</u> 56,9	<u>20,0–120,0</u> 58,8	<u>18,0–353,0</u> 117,3	<u>20,0–353,0</u> 115,8

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5	6	7
10	Азот амонійний	<u>0,63–15,20</u> 5,27	<u>0,08–1,05</u> 0,46	<u>0,09–0,52</u> 0,21	<u>0,09–1,30</u> 0,82	<u>0,05–1,00</u> 1,00
11	Нафтопродукти	<u>0,03–1,20</u> 0,49	<u>0,01–0,31</u> 0,17	<u>0,03–0,23</u> 0,12	<u>0,03–0,13</u> 0,08	<u>0,03–0,11</u> 0,07
12	БПК ₅	<u>39,0–96,0</u> 58,8	<u>2,0–96,0</u> 33,8	<u>3–64</u> 23	<u>5,0–60,0</u> 23,9	<u>2,9–60,0</u> 32,7

*(над ризикою – мінімальні і максимальні значення, під ризикою – середні значення)

Таблиця 3.5 – Показники якості поверхневого шару води Бузького лиману в районі розташування причалів МФ ДП «АМТУ» за 2016 рік у точках контролю 6 – 10

№ з/п	Показники	Концентрації за точками контролю*, мг/дм ³				
		Т6, причал № 5	Т7, причал № 2	Т8, причал № 0	Т9, буй № 130	Т10, буй № 134
1	2	3	4	5	6	7
1.	Мінералізація	<u>3820–10160</u> 6275	<u>3780–10100</u> 6175	<u>1600–10616</u> 5677	<u>4530–10480</u> 8898	<u>4450–9375</u> 8250
2.	Сульфати	<u>320–830</u> 522	<u>300–819</u> 541	<u>281–1069</u> 628	<u>324–1094</u> 808	<u>344–755</u> 634
3.	Нітрати	<u>0,32–96,00</u> 29,30	<u>0,29–38,50</u> 15,60	<u>2–106</u> 32	<u>0,92–65,00</u> 35,40	<u>2,0–32,0</u> 18,8
4.	Нітрити	<u>0,05–0,13</u> 0,08	<u>0,02–0,12</u> 0,07	<u>0,04–0,17</u> 0,10	<u>0,02–1,00</u> 0,31	<u>0,02–0,09</u> 0,07
5.	Залізо загальне	<u>0,05–0,31</u> 0,18	<u>0,06–0,30</u> 0,13	<u>0,03–0,98</u> 0,41	<u>0,06–0,29</u> 0,19	<u>0,04–0,31</u> 0,11
6.	Хлориди	<u>820–5188</u> 2822	<u>790–5250</u> 2753	<u>195–5250</u> 2629	<u>1925–5188</u> 4320	<u>2000–5188</u> 4344
7.	Фосфати	<u>0,01–0,40</u> 0,16	<u>0,02–0,20</u> 0,07	<u>0,02–5,90</u> 1,51	<u>0,10–0,49</u> 0,21	<u>0,02–0,50</u> 0,16
8.	ХСК	<u>48,0–120,0</u> 91,1	<u>52,0–200,0</u> 103,6	<u>20,0–240,0</u> 96,3	<u>7,5–61,6</u> 45,3	<u>50,0–59,2</u> 54,3

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6	7
9.	Завислі речовини	<u>0,04–30,00</u> 17,40	<u>20,0–153,0</u> 57,0	<u>27,0–330,0</u> 146,5	<u>3,1–130,0</u> 67,0	<u>2,8–30,0</u> 17,2
10.	Азот амонійний	<u>0,07–0,57</u> 0,21	<u>0,09–0,40</u> 0,17	<u>0,01–17</u> 4,72	<u>0,10–0,50</u> 0,20	<u>0,10–0,48</u> 0,22
11.	Нафтопродукти	<u>0,03–0,12</u> 0,06	<u>0,02–0,13</u> 0,07	<u>0,04–0,30</u> 0,16	<u>0,01–0,04</u> 0,03	<u>0,01–0,04</u> 0,03
12.	БПК ₅	<u>3,5–96,0</u> 35,7	<u>4,2–192,0</u> 55,7	<u>35,0–96,0</u> 51,8	<u>3,2–10,0</u> 8,3	<u>2,00–9,50</u> 7,38

*(над ризикою – мінімальні і максимальні значення, під ризикою – середні значення)

Таблиця 3.6 – Показники якості поверхневого шару води Бузького лиману в районі портових зливостоків за 2016 рік

№ з/п	Показники	Концентрації за точками контролю*, мг/дм ³				
		Зливостоки				
		1, причал № 4	5, причал № 10	3, причал № 6	2, причал № 5	6, причал № 11
1	2	3	4	5	6	7
1.	Мінералізація	<u>280,0–290,3</u> 285,1	<u>280,0–291,5</u> 286,2	<u>276,0–299,1</u> 288,1	<u>273,0–279,0</u> 275,3	<u>281,1–293,1</u> 287,1
2.	Сульфати	<u>41,0–49,2</u> 45,9	<u>46,8–48,8</u> 47,4	<u>48,0–49,7</u> 49,0	<u>39,0–47,0</u> 42,8	<u>39,0–48,3</u> 45,7
3.	Нітрати	<u>0,09–8,74</u> 5,98	<u>0,20–9,40</u> 6,34	<u>0,12–9,80</u> 6,13	<u>0,19–9,40</u> 6,39	<u>0,20–9,90</u> 6,58
4.	Нітриди	<u>0,02–0,08</u> 0,04	<u>0,01–0,07</u> 0,04	<u>0,02–0,08</u> 0,06	<u>0,02–0,80</u> 0,04	<u>0,01–0,07</u> 0,03
5.	Залізо загальне	<u>0,04–0,12</u> 0,09	<u>0,05–0,12</u> 0,08	<u>0,02–0,08</u> 0,06	<u>0,07–0,49</u> 0,19	<u>0,03–0,12</u> 0,08
6.	Хлориди	<u>38,5–39,8</u> 38,9	<u>34,0–39,2</u> 37,1	<u>34,0–39,3</u> 37,6	<u>34,0–38,7</u> 37,3	<u>34,0–39,2</u> 36,7
7.	Фосфати	<u>0,01–0,08</u> 0,03	<u>0,01–0,10</u> 0,04	<u>0,01–0,10</u> 0,06	<u>0,01–0,20</u> 0,07	<u>0,01–0,10</u> 0,04

Продовження таблиці 3.6

1	2	3	4	5	6	7
8.	ХСК	$\frac{40,0-98,5}{83,3}$	$\frac{40,0-100,0}{83,3}$	$\frac{35,2-100,0}{53,8}$	$\frac{52-90}{73}$	$\frac{40,0-100,0}{83,8}$
9.	Завислі речовини	$\frac{19,0-130,0}{51,3}$	$\frac{0,04-200,00}{62,00}$	$\frac{18,0-193,0}{77,3}$	$\frac{15,0-180,0}{71,8}$	$\frac{20,2-140,0}{56,1}$
10	Азот амонійний	$\frac{0,08-0,55}{0,20}$	$\frac{0,09-0,57}{0,22}$	$\frac{0,01-2,40}{0,76}$	$\frac{0,07-1,00}{0,74}$	$\frac{0,06-0,63}{0,35}$
11	Нафтопродукти	$\frac{0,03-0,10}{0,08}$	$\frac{0,07-0,30}{0,20}$	$\frac{0,03-0,30}{0,19}$	$\frac{0,03-0,10}{0,07}$	$\frac{0,03-0,11}{0,06}$
12	БПК ₅	$\frac{2-50}{24}$	$\frac{2,1-45,0}{23,0}$	$\frac{2,5-46,0}{18,4}$	$\frac{4,0-50,0}{19,9}$	$\frac{2,1-50,0}{24,9}$

Примітка. *(над рискою – мінімальні і максимальні значення, під рискою – середні значення)

Адміністрація Миколаївського морського порту один раз в квартал контролює якість міських стоків, що скидаються через колектори Г1, Г2, Г3.

На Рисунок 3.3 вказані точки контролю транзитних стічних вод міста та місця відбору проб води із колекторів (точки 3, 4, 5): причал № 0 – точка 3; причал №8 – точка 4; причал №13 – точка 5.

Через ці випуски відводяться, здебільшого, води, аккумуляовані з водозабірних територій міста, частково з території порту. Через зливовипуск Г1 скидаються лляльні води після очистки на станції очистки лляльних вод.

Таким чином, при розгляданні та аналізі гідрохімічного режиму у Бузькому лимані в районі порту виявлено підвищення вмісту органічних і біогенних речовин, яке пов'язане з впливом міста Миколаєва.

Сучасний біологічний режим водойми є відображенням процесів, що відбуваються в ньому. І знання про нього важливі з метою прогнозування подальших змін, пов'язаних з діяльністю людини та її втручання в природу.

Дно в районі порту Миколаїв вкрито переважно чорним мулом та лише невелику прибережну частину займають замулені у різному ступені піски з домішками битих мушль. На даній ділянці змішуються морські та річкові води.

Сольовий режим на ділянці річки вище м. Миколаєва характеризується високою концентрацією гідрокарбонатів ($311,1 - 317,2$ мг/дм³). У лимані, в районі розташування порту, відзначено підвищення хлоридів та сульфатів, особливо в літній період. Порівняно з весною, коли концентрація хлоридів не перевищує 2000 мг/дм³, сульфатів – 500 мг/дм³, в літній період, особливо в районі суднохідного каналу, концентрація хлоридів збільшується в поверхневому шарі до 5250 мг/дм³, у дна – до $7001,4$ мг/дм³, сульфатів – до $1034,5$ мг/дм³ в придонному шарі. Вміст завислих речовин у воді лиману перевищує 1500 мг/м³. Мінералізація досягає 10644 мг/дм³.

З наведеної вище інформації випливає, що у всіх точках контролю спостерігається підвищене значення БСК. У літній період кількість нітратів та фосфатів перевищує ГДК, у деяких точках контролю у 10-ки разів.

В районі причалів №13, №14 скидаються зливові води з території нафтобази. Однак перевищення концентрації нафтопродуктів у поверхневому шарі водного об'єкта не спостерігається.

Аналізуючи зміну значень концентрацій забруднюючих речовин у точках контролю, можна судити про вплив декількох факторів на водний об'єкт, а саме: скид дощових та талих стічних вод, виробничої діяльності Миколаївського морського порту, портових операторів та санітарного стану його територій. Підвищення майже всіх показників у весняно-літній період корелює з активізацією діяльності порту.

3.4 Альтернативні результати контролю якості поверхневих вод у межах міста Миколаєва

Екологічною лабораторією НУК проведена серія альтернативних досліджень якості поверхневих вод.

Протягом літа 2010 року проводився аналіз води у місцях масового забору риби під час заморів.

У Бузькому лимані проби відбиралися у межах м. Миколаїв (район пляжу «Стрілка» (р. Південний Буг), Варварівського мосту, мікрорайонів «Намив» та «Жовтневе»). У поверхневому шарі води зафіксовано вміст кисню $4,4 \text{ мг/дм}^3$ при температурі води $26,9^\circ\text{C}$, що менше нормативних значень. У літній період вміст кисню на всіх водних об'єктах повинен бути не менше $6,0 \text{ мг/дм}^3$. Концентрації основних гідрохімічних показників знаходяться у межах даних постійних спостережень, які характерні для літнього періоду, а саме: амоній сольовий – $0,47 - 0,56 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК для водойм рибогосподарського використання у 1,3 рази); нітриту – $0,01 - 0,08 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК немає); нітрати – $2,0 - 2,5 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК немає); фосфати – $0,380 - 0,763 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК у 4,4 рази); залізо загальне – $0,18 - 0,2$ (перевищення ГДК у 2 рази).

У Чорному морі відбір проб здійснювався у районі баз відпочинку с. Коблево (бази «Голубой факел», «Связист»), де 10.08.10 було зафіксовано замор.

У поверхневому шарі води на відстані 2 м від берегової смуги вміст кисню складав $1,8 \text{ мг/дм}^3$, на відстані 100 м – $3,1 \text{ мг/дм}^3$. В обох випадках це менше нормативу. Вміст кисню у морських водах повинен бути не менше $4,0 \text{ мг/дм}^3$.

Значних відхилень від нормативів за визначеними концентраціям досліджених речовин не зафіксовано, а саме: амоній сольовий – від $0,59$ до $0,60 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК у 1,2 рази); нітриту $<0,03 \text{ мг/дм}^3$ (ГДК не перевищено); нітрати – від $3,5$ до $5,2 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК немає); фосфати – від $0,418$ до $0,275 \text{ мг/дм}^3$ (перевищення ГДК немає); залізо загальне – $0,01 \text{ мг/дм}^3$ (ГДК у межах норми).

У поверхневому шарі води р. Південний Буг зафіксовано вміст розчиненого кисню від $1,8$ до $8,0 \text{ мг/дм}^3$, у той час як норматив вмісту кисню на всіх водних об'єктах у літній період повинен бути не менше $6,0 \text{ мг/дм}^3$ – це цілком можна пояснити гідрометеоумовами, що склалися. Слід зазначити, що спостерігалась суттєва різниця у концентрації кисню у поверхневому та більш глибо-

Проведено екологічний моніторинг річок Південний Буг, Інгул та Бузького лиману за 2013, 2014 та 2015 роки. На рисунках 3.15–3.17 представлена зміна показників якості води, які перевищують ГДК для водойм рибогосподарського користування. На графіках представлене середнє значення показників протягом досліджуваного періоду (проби відбирали раз у місяць)

Перевищення концентрації хлоридів є показником забруднення водойм стічними водами.

Перевищення концентрації іонів заліза показує, що вода річок забруднена промисловими стоками.

Середній вміст фосфат-іонів не перевищував гранично допустимі концентрації, однак, відбувалися значні коливання цього показника зі зниженням у листопаді-місяці.

Велике значення ХСК показує, що води забруднені органічними речовинами-відновниками.

Деякі досліджувані показники, такі як температура, рН, прозорість, завислі речовини, лужність є в нормі.

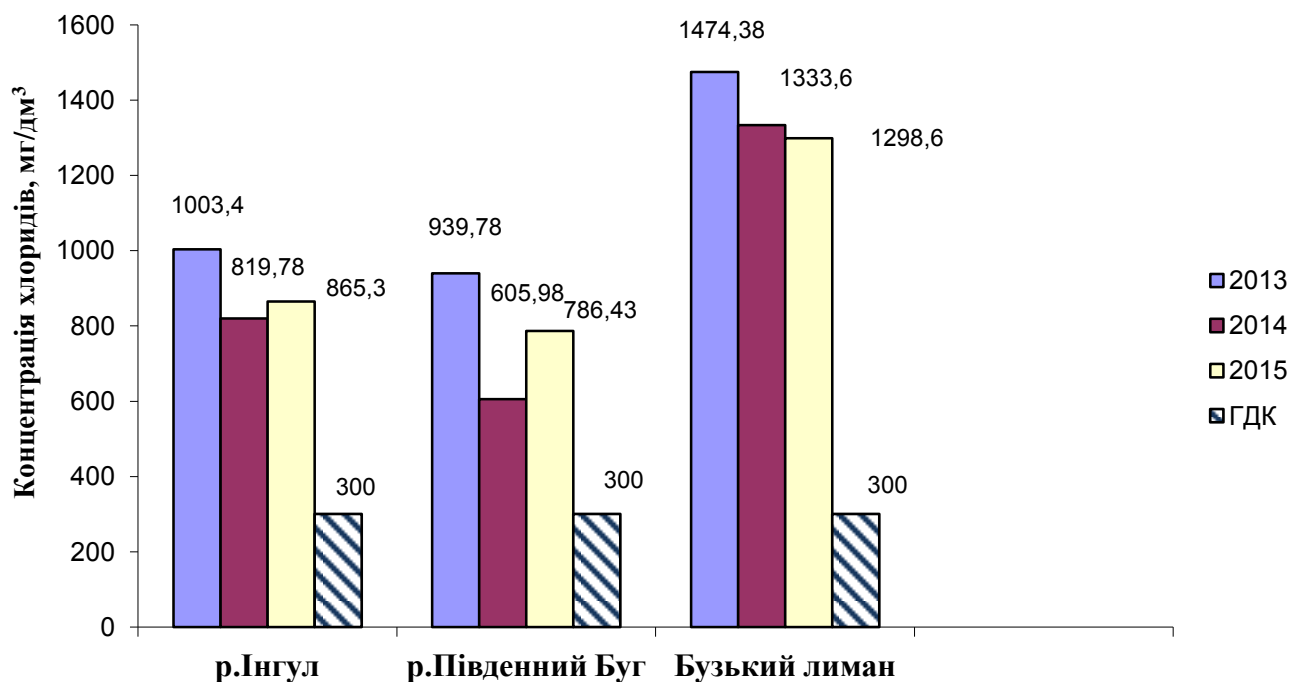


Рисунок 3.15 – Результати дослідження хлоридів у поверхневих водоймах м. Миколаєва протягом трьох років

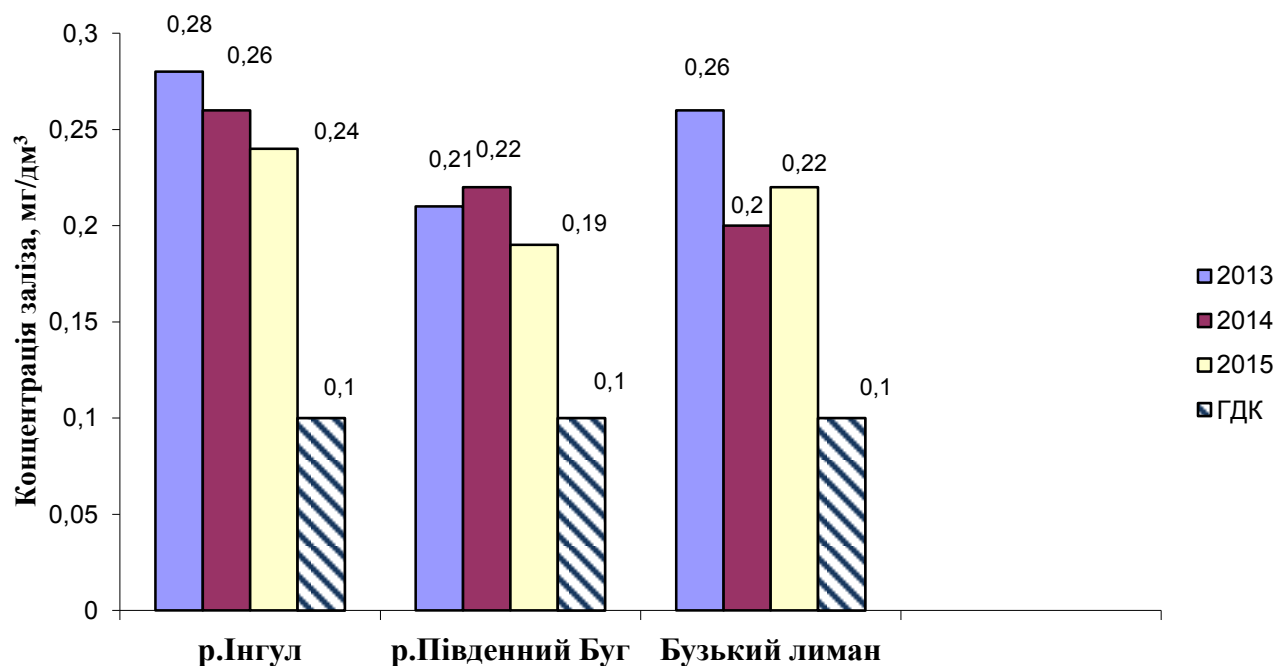


Рисунок 3.16 – Результати дослідження концентрації заліза у поверхневих водоймах м. Миколаєва протягом трьох років

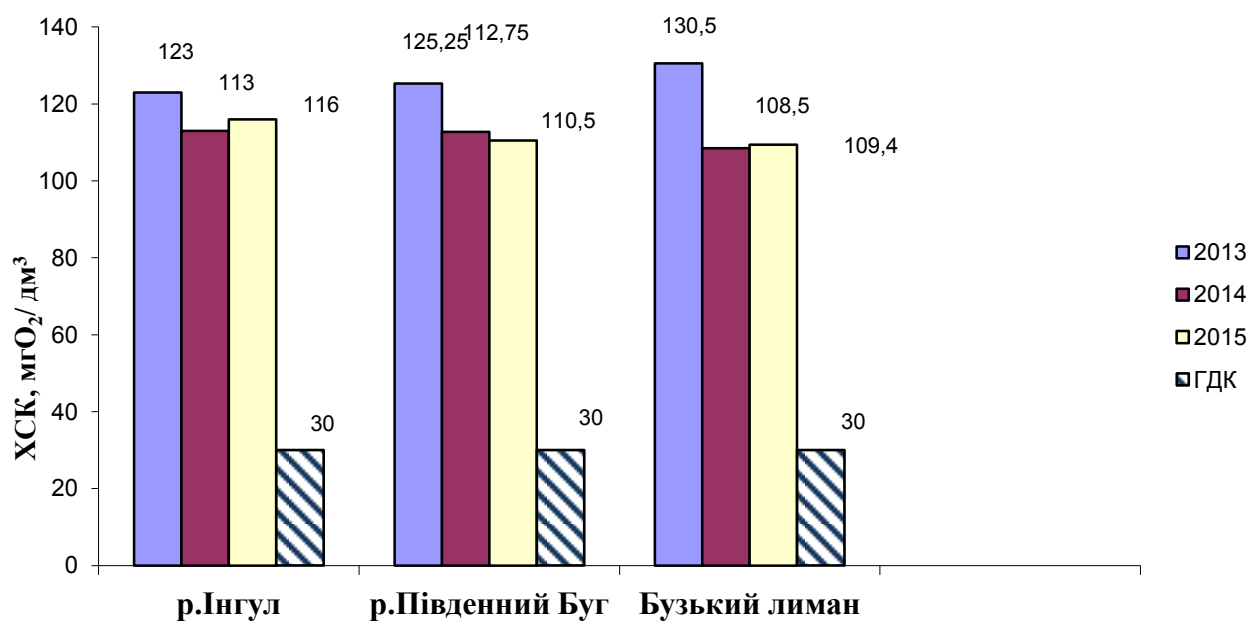


Рисунок 3.17 – Дослідження зміни ХСК у поверхневих водоймах м. Миколаєва протягом трьох років

Показник жорсткості у досліджуваних водних об'єктах є в нормі, крім Бузького лиману. Високе значення жорсткості для Бузького лиману показує, що в акваторії періодично відбувається змішування морських та річкових вод.

Перевищення значень деяких основних показників якості вод свідчать про суттєве забруднення вод в районі міста Миколаєва стічними, побутовими та промисловими водами.

Висновки до розділу 3

1. За даними аналізу досліджень моніторингових служб Миколаївської області за останні 12 років найвищі значення таких показників, як: сухий залишок, хлориди, калій, натрій, магній, загальна жорсткість, БСК_п та ХСК спостерігалися якраз у Бузькому лимані та р. Інгул, у м. Миколаєві. А показник ХСК, який є одним з основних показників, що показують рівень антропогенного забруднення природних вод органічними речовинами, залишається стабільно високим за всіма точками моніторингу. Також, хоча за останні роки рівень промислового виробництва і сільського господарства Миколаївщини не зріс, забруднення основних приток р. Південний Буг у межах Миколаївської області залишається досить високим та навіть зростає.

2. Високий рівень мінералізації води спостерігається у Бузькому лимані в районі розташування морського порту, а також перевищені норми ГДК за такими показниками, як: концентрація хлоридів та сульфатів. Аналізуючи зміну значень концентрацій забруднюючих речовин у точках контролю, можна судити про вплив декількох факторів на водний об'єкт, а саме: скид дощових та талих стічних вод, виробничої діяльності Миколаївського морського порту, портових операторів та санітарного стану його територій. Підвищення майже всіх показників у весняно-літній період корелює з активізацією діяльності порту.

3. Проведені нами дослідження показали високий рівень хлоридів, заліза загального та ХСК у р. Інгул, р. Південний Буг та Бузькому лимані, що свідчить про забруднення як недостатньо очищеними стічними, так і дощовими водами.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА НОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВОДНИХ РЕСУРСІВ

Проблема захисту природних водойм від забруднення та раціонального використання водних ресурсів з кожним роком загострюється. Не дивлячись на те, що протягом останніх 25 – 30 років обсяг водозабору на Україні скоротився з 30 – 35 млрд. м³/рік до 18 – 19 млрд. м³/рік, якість води у поверхневих водоймах не лише не покращилася, але й суттєво погіршилася. На сьогодні добру якість води (І категорія) відмічають лише на 4 – 5 % контрольних створів і то не за всіма показниками якості води. Значно зросли обсяги стічних вод, що скидаються у водойми без очищення. Не дивлячись на значне число закритих шахт, стічні води з них відкачуються і скидаються у водойми на рівні з працюючими шахтами. У промислових регіонах внаслідок антропогенного навантаження постійно зростає рівень мінералізації води у Приазов'ї та Причорномор'ї. Ряд приток річки Південний Буг характеризуються високим рівнем мінералізації, жорсткості, високими концентраціями органічних та неорганічних політантів, високим рівнем мікробної контамінації. Тому ефективно використовувати такі води у комунальному, промисловому та сільськогосподарському водопостачанні можна лише при використанні сучасних вискоєфективних технологій водопідготовки із застосуванням надійного обладнання та якісних реагентів.

4.1 Отримання реагентів для кондиціювання води

4.1.1 Синтез коагулянтів із доступної сировини

Сьогодні в Україні гостро стоять проблеми якості підготовки води для промислового і господарського споживання, низької ефективності роботи водочисних споруд, погіршення стану води у природних водоймах. Значною мірою

це обумовлено дефіцитом або відсутністю доступних якісних, високоефективних реагентів – коагулянтів та флокулянтів.

У сучасних технологіях водоочищення та кондиціювання води використовують переважно алюмінієві та залізні коагулянти. Більш поширеними є алюмінієві коагулянти, які мають ряд переваг перед солями заліза. Вони не призводять до підвищення кольоровості води та осадів, при використанні основних солей алюмінію засолення води значно нижче та ефективність очищення значно вища порівняно із залізними коагулянтами. В окремих випадках, при підвищених значеннях рН середовища перевага надається залізним коагулянтам. Проте, в цілому, значно частіше використовують алюмінієві коагулянти.

Як відомо, на Україні основним коагулянтом є сульфат алюмінію, який застосовується на всіх станціях підготовки питної води, а також на промислових підприємствах. Інші коагулянти використовують невеликими партіями час від часу. Незважаючи на те, що сульфат алюмінію є самим доступним та дешевим коагулянтом на Україні, за ефективністю він суттєво поступається гідроксохлоридам алюмінію, призводить до внесення у воду значної кількості сульфат-аніонів [427]. Основні солі алюмінію у порівнянні з сірчаноокислим алюмінієм мають ряд наступних переваг: ефективніше знижують каламутність; забезпечують пластівцеутворення у широкому діапазоні доз коагулянту без регулювання рН очищуваної води; коагулюють у більш широкому діапазоні рН води; майже не знижують рН та лужний резерв води, завдяки чому різко знижується кислотна корозія трубопроводів та залізобетонних споруд; утворюють більш крупні пластівці, які осідають краще, ніж при використанні сульфату алюмінію, що підвищує ефективність експлуатації очисних споруд і дозволяє зменшити їх розміри; ефективніше знижують кольоровість води і можуть використовуватися для очищення гуміномістких стічних вод; у воду вноситься менша кількість аніонів; заміна сульфат-іону на хлорид у питній воді доцільна з точки зору гігієни. Також до загальновідомих переваг гідроксохлоридів [428] у порівнянні з іншими реагентами відносять: можливість використання ГОХА при низьких температурах, менші дози реагентів і низькі залишкові концентра-

ції алюмінію, збільшення фільтроциклу, покращення показника стабільності води, підвищення незаражуючої дії за рахунок більш глибокої коагуляції домішок.

Гідроксохлориди алюмінію знаходять широке застосування в розвинутих країнах. В Україні проблеми покращення якості очистки води за рахунок використання гідроксихлоридів алюмінію не вирішуються тому, що технології отримання гідроксохлоридів алюмінію, які розроблені на сьогоднішній день, базуються або на застосуванні складного обладнання, або на використанні металевого алюмінію, що робить вартість реагенту досить високою.

Проблема випуску високоефективних реагентів – гідроксохлоридів алюмінію – для процесів водоочищення є досить актуальною. Тим більш актуальною є необхідність створення технологій синтезу високоосновних алюмінієвих коагулянтів з використанням доступної сировини – напівпродуктів промислового виробництва гідроксиду алюмінію та з відходів обробки та переробки алюмінію.

Головною перешкодою до широкого використання гідроксохлоридів алюмінію є високі ціни на сировину – металевий алюміній або свіжоосаджений гідроксид алюмінію – та високі енергозатрати і складність обладнання для синтезу коагулянтів із бокситів. З іншого боку, на сьогодні гостро стоїть проблема утилізації червоного шламу – відходів глиноземних заводів, зокрема, Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ), який у своєму складі містить оксиди алюмінію та заліза. Нами були розглянуті основні небезпеки шламонакопичувачів МГЗ для навколишнього середовища та можливі шляхи рекультивації та використання червоного шламу [10, 29]. Були проведені дослідження з отримання коагулянтів з даного шламу. Згідно із проведеним аналізом, шлам має склад, наведений у таблиці 4.1.

Коагулянт зі шламу МГЗ з використанням сірчаної кислоти синтезували за методикою, наведеною у розділі 2. При обробці 45 % сірчаною кислотою отримали розчин коагулянту з вмістом алюмінію 36 г/дм^3 і заліза 19 г/дм^3 . Піс-

ля відповідного розведення розчин використовували як алюмінієво-залізний коагулянт.

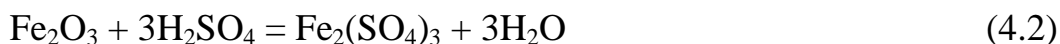
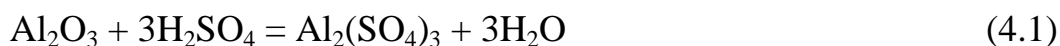
Таблиця 4.1 – Хімічний склад червоного шламу

Маса оксидів, %						Вміст елементів-домішок, г/т								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	CO ₂	Cu	Be	B	Ga	Sc	La	Ce	S	Mo
5–10	14–18	40–55	5–10	2–4	4–6	5	10	50	30	30	20	30	4	20

Таблиця 4.2 – Процентний склад фракцій червоного шламу Миколаївського глиноземного заводу

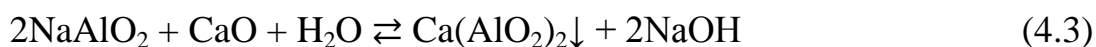
Розмір фракції, мм	> 0,1	0,05 – 0,10	0,01 – 0,05	0,005 – 0,010
Склад, %	7,9	30,1	16,6	45,4

Очевидно, основними активними сполуками у коагулюванні є сульфат алюмінію та заліза, які утворилися за реакціями (4.1, 4.2):



Не дивлячись на високий вміст заліза у шламі, вміст його в коагулянті нижчий, ніж в осаді. Можливо це пов'язано зі складом мікрочасток шламу та їх реакційною здатністю, а також з утворенням малорозчинного сульфату кальцію та кремнієвої кислоти. Даному коагулянту присвоєно шифр КШ – 1.

Якщо врахувати, що, крім оксиду алюмінію, шлам містить значну кількість кальцію, то цілком можливо, що він у значній мірі містить алюмінат кальцію. Тим більше, що шлам при отриманні глинозему за методом Байєра, відділяється від реакційної суміші, як малорозчинний у лужному середовищі компонент. За даних умов, кальцій, який міститься у бокситах, повинен зв'язувати алюмінат в нерозчинний алюмінат кальцію (реакція 4.3):

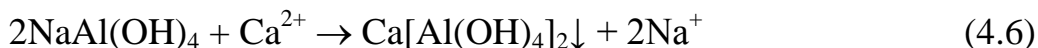


Луг, який витісняється, далі взаємодіє з оксидом алюмінію з утворенням алюмінату натрію (реакція 4.4).

За високих температур можлива і пряма взаємодія оксидів алюмінію і кальцію за реакцією (4.5):



Принаймні вміст оксиду алюмінію в 1 кг шламу складає $1,3 \div 1,8$ моля, а оксиду кальцію – $0,89 \div 1,8$ моля, що не заперечує існуванню більшої частини цих речовин у вигляді алюмінату кальцію. Більше того, на відміну від оксидів і гідроксидів заліза та кальцію, які майже нерозчинні у лужному середовищі, оксид алюмінію добре розчиняється у концентрованих розчинах лугу. Але алюмінат кальцію нерозчинний, і тому випадає з розчину у складі шламу. Нерозчинні осадки алюмінату кальцію були отримані при взаємодії алюмінату натрію (рівняння 4.6) із солями кальцію в роботі [429]:



У цій самій роботі були описані процеси отримання гідроксохлоридів алюмінію при обробці гідроксоалюмінату кальцію соляною кислотою:



Тому коагулянт під шифром КШ – 2 було отримано додаванням шламу до 10 % соляної кислоти при перемішуванні до доведення рН до 2 – 3. При цьому отримали розчин, який містив $30 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ та $10 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Його й використовували як коагулянт. Очевидно, у розчині, головним чином, присутні FeCl_3 , CaCl_2 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ та $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Якщо врахувати, що алюміній присутній у кількості $1,78 \text{ г-екв/дм}^3$, хлориди у кількості $0,50 \text{ г-екв/дм}^3$ та залізо – $0,18 \text{ г-екв/дм}^3$, то вміст $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ та $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в розчині досить значний.

Слід відмітити, що розчин досить легко відділяється на керамічному фільтрі від нерозчинного осаду.

4.1.2 Отримання інгібіторів корозії та накипобразование для водоциркуляційних систем

Проблема стабілізаційної обробки води для систем охолодження є досить актуальною. Дані системи широко використовуються в комунальних господарствах, промисловості та енергетиці. При підвищенні стабільності води щодо

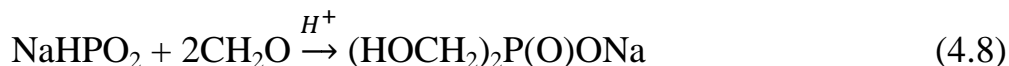
накипоутворення зменшуються обсяги води, що скидаються при продувці систем та які призводять до забруднення природних водойм [3]. Крім того, при зменшенні скиду води на продувку, зменшується забір природної води. При успішному вирішенні проблем стабілізаційної обробки води вирішується задача переходу до замкнутих систем охолодження, захисту трубопроводів від корозії, ресурсозбереження та раціонального використання води, захисту природних водойм від забруднення.

До найбільш відомих та ефективних інгібіторів корозії та накипоутворення відносяться фосфонові кислоти [3, 430 – 432] та їх похідні. Головним недоліком фосфонових інгібіторів є їх висока вартість, складність їх синтезу та використання при їх отриманні агресивної речовини – трихлористого фосфору, який у процесі синтезу виділяє велику кількість токсичного та агресивного хлористого водню. Крім того, дані комплексоутворювачі втрачають властивості інгібіторів корозії металів за низьких концентрацій кисню, наприклад, у підігрійтій воді при температурі $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У той самий час в КПП імені Ігоря Сікорського були розроблені високоефективні інгібітори на основі диметилolfосфінкової кислоти [432, 433] та метилсульфонатів [434]. Недоліком натрієвої солі диметиленсульфонатфосфінкової кислоти (НДМСФК) було те, що інгібітор з розчину виділяли у кристалічному вигляді і значна частка продукту втрачалась з маточником. Крім того, утилізація маточнику була значною проблемою. Сульфонат отримували з диметилolfосфінкової кислоти.

Нами розроблено схему отримання НДМСФК, виходячи з доступного реагенту – гіпофосфіту натрію (NaH_2PO_2). При цьому до насиченого розчину гіпофосфіту натрію у воді при перемішуванні додавали незначну кількість соляної кислоти для зниження рН до 5. Потім піднімали температуру розчину до $90 - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ і по частинах додавали розраховану кількість параформу. Після повного розчинення параформу суміш пермішували при нагріванні 4 години (реакція 4.8). Після охолодження суміш розводили до концентрації за натрієвою сіллю диметилolfосфінкової кислоти (НДМФК) до 20 % та додавали розраховану кі-

лькість 20 % розчину бісульфіту натрію. За реакцією (4.9) отримували основний продукт – НДМСФК.

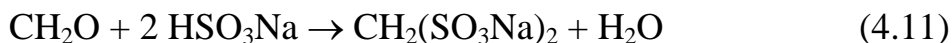


Після закінчення реакції рН доводили до 7. Концентрацію розчину корегували так, щоб вміст основного продукту досягав 20 %. Після цього у розчин додавали сульфід натрію у кількості 5 г/дм³. Це необхідно для того, щоб запобігти утворенню у розчині токсичного формальдегіду. Відомо, що сульфід натрію використовують для аналізу формальдегіду, так як він кількісно зв'язує останній з виділенням луку за реакцією (4.10):



Крім того, при використанні сульфід натрію ефективно зв'язує кисень, розчинений у воді, чим різко знижує її корозійну активність щодо чорних та кольорових металів.

При отриманні метилendisульфонату натрію (МДСН) за патентом [434] використовували формальдегід та бісульфіт натрію (реакція 4.11):

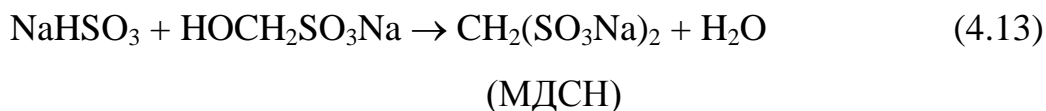


Проте, при отриманні бісульфіту натрію із сульфиту натрію та сірчастого газу частка сірчастого газу втрачається при його барботуванні через розчин сульфиту натрію.

Щоб запобігти цьому, синтез МДСН проводили у наступному порядку. До розчину сульфиту натрію додавали розраховану кількість параформу. Суміш нагрівали до 60 – 80 °С до повного розчинення параформу та завершення реакції утворення метилолсульфонату за реакцією (4.10).

Після цього через розчин пропускали сірчастий газ з поглинанням розрахованої його кількості. При цьому, розчин, який містить луг (реакція 4.10), добре поглинає SO₂ з утворення бісульфіту з подальшим утворенням при нагріванні метилendisульфонату натрію (МДСН).





У даному випадку концентрацію розчину за основним компонентом доводили до 20 %. Після цього, як і у попередньому випадку, додавали до розчину сульфит натрію в концентрації 5 г/дм³ для запобігання виділенню формальдегіду та підвищення його ефективності як інгібітора корозії.

4.2 Оцінка ефективності нових коагулянтів при очищенні води

4.2.1 Ефективність розроблених коагулянтів при освітленні та знебарвленні води

Для оцінки ефективності коагулянтів, отриманих зі шламу МГЗ, вивчали освітлення модельних суспензій бентоніту та каоліну в артезіанській воді та водопровідній воді м. Миколаєва. Для оцінки коагулянтів при знебарвленні води використовували модельні розчини гумату натрію в тих самих середовищах. Крім того, коагулянти були застосовані для освітлення води з р. Дніпро та р. Інгул.

Про ефективність освітлення суспензії бентоніту в артезіанській воді можна судити за результатами, наведеними у таблиці 4.3.

Як видно з табл. 4.3, коагулянти сприяють підвищенню ефективності освітлення обробленої модельної суспензії як при відстоюванні (час відстоювання 2 години), так і при фільтруванні. Для сульфату алюмінію відмічене суттєве підвищення ефективності освітлення у порівнянні з контрольним дослідом при дозах 15 – 20 мг/дм³ за Al₂O₃.

Коагулянт, отриманий зі шламу при обробці сірчаною кислотою (КШ – 1), підвищує ефективність освітлення при дозах >10 мг/дм³, а Полвак та коагулянт КШ – 2 (синтезований зі шламу та соляної кислоти) суттєво підвищують ефективність освітлення при дозах >5 мг/дм³. При цьому при 5 мг/дм³ КШ – 2 забезпечує ступінь освітлення суспензії та рівні 85,2 %, тоді як Полвак при тій самій дозі забезпечує ступінь освітлення на рівні 65,6 %.

Таблиця 4.3 – Вплив коагулянтів на ефективність освітлення суспензії бентоніту в артезіанській воді ($M = 135 \text{ мг/дм}^3$, $J = 4,6 \text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $pH = 7,95$) після відстоювання протягом 2-х годин (I) та після відстоювання та фільтрування (II)

Коагулянт	Доза коагулянту (по Al_2O_3 , Fe_2O_3), $мг/дм^3$	pH	Каламутність, M , $мг/дм^3$		C_{Al}^+ , $мг/дм^3$	C_{Fe}^{3+} , $мг/дм^3$	Ступінь освітлення, Z , %	
			I	II			I	II
–	–	8,09	52,0	9,7	–	–	61,5	92,8
$Al_2(SO_4)_3$	2,5	8,05	56,0	2,5	0,06	–	58,5	98,1
	5,0	7,94	59,0	1,2	0,09	–	56,3	99,1
	7,5	7,95	63,0	0,9	0,12	–	53,3	99,3
	10,0	7,94	50,0	0,0	0,18	–	63,0	100,0
	15,0	7,94	30,0	0,0	0,11	–	77,8	100,0
	20,0	7,97	28,0	0,0	0,08	–	79,3	100,0
КШ – 1	2,5	7,84	84,0	5,0	0,03	0,07	37,7	96,3
	5,0	7,47	81,0	4,0	0,02	0,08	40,0	97,0
	7,5	7,26	56,0	1,2	0,01	0,09	58,5	99,1
	10,0	7,03	43,0	0,5	0,05	0,07	68,1	99,6
	15,0	6,98	20,0	0,3	0,04	0,08	85,2	99,8
	20,0	6,56	20,5	0,0	0,05	0,10	84,8	100,0
КШ – 2	2,5	8,14	52,0	11,5	0,01	0,00	61,5	91,5
	5,0	7,87	26,0	1,1	0,01	0,01	85,2	99,2
	7,5	7,28	20,0	0,0	0,02	0,00	93,3	100,0
	10,0	7,18	9,0	0,0	0,11	0,05	93,3	100,0
	15,0	7,07	5,0	0,0	0,02	0,07	96,3	100,0
	20,0	6,69	3,0	0,0	0,03	0,10	97,8	100,0
Полвак	2,5	8,00	50,0	7,2	0,08	–	63,7	94,7
	5,0	7,98	46,5	4,2	0,08	–	65,6	96,9
	10,0	7,97	43,0	1,0	0,12	–	68,1	99,3
	15,0	7,90	40,0	0,3	0,10	–	70,4	99,8
	20,0	7,85	35,5	0,0	0,05	–	73,7	100,0

Полвак – це коагулянт, який виробляється на Україні, який містить 2/3 та 1/3 гідроксохлориди алюмінію. Його, як і сульфат алюмінію, використовували для порівняння.

Слід відмітити, що коагулянт КШ–2, який наряду з гідроксихлоридами алюмінію містить хлорид заліза (III), значно ефективніший, у порівнянні з усіма використаними у даному досліді реагентами. Так, при дозах 10 – 20 мг/дм³ (за Al₂O₃, Fe₂O₃) він забезпечував зниження каламутності від 3 до 9 мг/дм³, що значно краще, ніж для Полваку (35 – 43 мг/дм³) та сульфату алюмінію (28 – 50 мг/дм³).

При використанні фільтрування було відмічено високу ефективність освітлення для всіх використаних коагулянтів. В усіх випадках не відмічено підвищення концентрації за алюмінієм та залізом у представлених дослідях.

При очищенні суспензії каоліну в артезіанській воді коагулянт використовували в концентраціях 2,5 – 40 мг/дм³ по Al₂O₃ для сульфату алюмінію та реагенту Полвак і 2,5 – 40 мг/дм³ по Al₂O₃ та Fe₂O₃ для коагулянтів КШ–1, КШ–2. Результати з освітлення суспензії каоліну наведені у таблиці 4.4.

Як видно з таблиці 4.4, коагулянт КШ – 1 за ефективністю освітлення лише в окремих дослідях наближається до сульфату алюмінію та коагулянту Полвак. При цьому коагулянт Полвак переважає за ефективністю сульфат алюмінію. А от коагулянт КШ – 2 у даному випадку забезпечував найвищу ефективність відстоювання в діапазоні концентрацій 5-40 мг/дм³ за Al₂O₃ та Fe₂O₃. Якщо врахувати, що після фільтрування при даній дозі коагулянту завислі речовини з розчину видаляються повністю, то очевидно, що цю дозу коагулянта можна вибрати як оптимальну.

До речі, практично всі коагулянти при дозах 5 – 40 мг/дм³ забезпечували повне освітлення при фільтруванні. Перевага коагулянту КШ–2 полягає в тому, що при його використанні при дозі 5 мг/дм³ після відстоювання каламутність досягає 15,5 мг/дм³, тоді як для КШ–1 – 45 мг/дм³, сульфату алюмінію – 37,5 мг/дм³, Полвак - 32 мг/дм³, що більше, як у 2 рази в порівнянні з КШ–2.

Таблиця 4.4 - Залежність ефективності освітлення суспензії каоліну в артезіанській воді ($M = 50$ мг/дм³, $J = 4,6$ мг-екв/дм³, $L = 4,5$ мг-екв/дм³, рН = 7,95) після відстоювання протягом 2-х годин (I) і після відстоювання та фільтрування (II)

Коагу- лянт	Доза коагулянту (по Al_2O_3 , Fe_2O_3), мг/дм ³	рН	Каламутність, М, мг/дм ³		C_{Al}^+ , мг/дм ³	C_{Fe}^{3+} , мг/дм ³	Ступінь освітлення, Z, %	
			I	II			I	II
1	2	3	4	5	6	7	8	9
-	-	8,08	29,0	5,0	-	-	42,0	90,0
$Al_2(SO_4)_3$	2,5	8,02	30,0	2,5	0,20	-	40,3	95,0
	5,0	8,02	37,5	0,0	0,18	-	25,4	100,0
	7,5	7,95	40,0	0,0	0,17	-	20,4	100,0
	10,0	7,92	22,5	0,0	0,19	-	55,2	100,0
	15,0	7,95	15,5	0,0	0,21	-	69,2	100,0
	20,0	7,80	12,5	0,0	0,27	-	76,1	100,0
	30,0	7,75	10,7	0,0	0,39	-	78,7	100,0
	40,0	7,73	9,8	0,0	0,60	-	80,5	100,0
КШ-1	2,5	8,09	42,0	5,0	0,08	0,20	16,4	90,0
	5,0	7,93	45,0	4,0	0,03	0,09	10,4	92,0
	7,5	7,93	40,0	0,0	0,04	0,12	20,4	100,0
	10,0	7,87	38,5	0,0	0,01	0,13	23,4	100,0
	15,0	7,73	34,5	0,0	0,02	0,15	31,3	100,0
	20,0	7,33	30,4	0,0	0,03	0,14	39,5	100,0
	30,0	7,11	37,0	0,0	0,07	0,11	26,4	100,0
	40,0	7,10	37,3	0,0	0,02	0,10	25,8	100,0
КШ-2	2,5	-	38,0	5,0	0,01	0,14	24,4	90,0
	5,0	-	15,5	0,0	0,00	0,17	30,8	100,0
	7,5	-	11,0	0,0	0,02	0,21	78,0	100,0
	10,0	-	9,5	0,0	0,00	0,24	81,0	100,0
	15,0	-	6,5	0,0	0,03	0,23	87,0	100,0
	20,0	-	4,0	0,0	0,04	0,41	92,0	100,0
	30,0	-	3,0	0,0	0,02	0,38	94,0	100,0
	40,0	-	2,5	0,0	0,03	0,40	95,0	100,0
Полвак	2,5	-	35,2	6,6	0,17	-	29,6	88,0
	5,0	-	32,3	3,0	0,12	-	35,4	94,0

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Полвак	7,5	-	41,4	0,0	0,10	-	17,2	100,0
	10,0	-	20,2	0,0	0,08	-	59,6	100,0
	15,0	-	14,5	0,0	0,19	-	71,0	100,0
	20,0	-	10,0	0,0	0,17	-	80,0	100,0
	30,0	-	7,4	0,0	0,15	-	85,2	100,0
	40,0	-	6,5	0,0	0,21	-	87,0	100,0

А це означає, що при використанні коагулянту КШ–2 у концентрації 5 мг/дм³ навантаження на фільтр буде у 2 рази меншим, як при використанні інших коагулянтів. При цьому тривалість фільтроциклу буде у 2 рази більшою, що значно покращить умови роботи станції водопідготовки.

Як і слід було очікувати, і у даному випадку не відмічено перевищення концентрації алюмінію та заліза в очищеній воді.

Для визначення ефективності коагулянтів при знебарвленні води були використані модельні розчини гумату натрію з кольоровістю 278° хроматокобальтової шкали (ХКШ). Про ефективність знебарвлення протягом двох годин у залежності від дози коагулянту можна судити за рисунком 4.1.

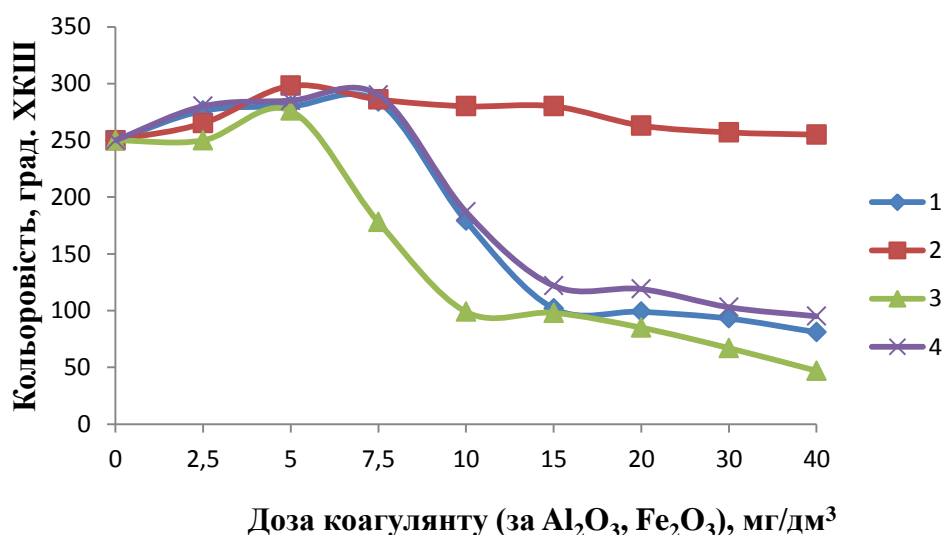


Рисунок 4.1 - Залежність кольоровості модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді ($K = 278^\circ$, $J = 4,6$ мг-екв/дм³, $L = 4,5$ мг-екв/дм³, $pH = 7,65$) від дози коагулянту після відстоювання протягом двох годин при використанні реагентів: $Al_2(SO_4)_3$ (1); КШ–1 (2); КШ–2 (3); Полвак (4)

Слід відмітити, що при підвищеній кольоровості води у річці Дніпро часто навіть збільшення дози коагулянту у два рази не дозволяло досягти зниження кольоровості до допустимих 20° ХКШ. Тому у даній серії дослідів концентрації коагулянту досягали $2,5 - 40 \text{ мг/дм}^3$ за Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Як видно з рис. 4.1, використання коагулянту КШ – 1 було неефективним. При відстоюванні кольоровість розчину не змінювалась при підвищенні дози коагулянту до 40 мг/дм^3 . Можливо такі високі значення кольоровості пов'язані із високим вмістом сульфату заліза (III) у коагулянті. Саме залишки іонів або колоїдних часток із залізом можуть спричинити підвищення кольоровості розчину при збільшенні дози коагулянту. Проте, коагулянт КШ–2, який також містить іони заліза, був найефективнішим при знебарвленні води, забезпечивши зниження кольоровості із 278° до 47° при підвищенні дози з $2,5$ до 40 мг/дм^3 .

Ще кращими були результати при очищенні води відстоюванням та фільтруванням (рис. 4.2). При цьому коагулянт КШ–1 за ефективністю не поступався сульфату алюмінію та коагулянту Полвак, а коагулянт КШ–2 був найефективнішим і при дозах $15 - 40 \text{ мг/дм}^3$ забезпечував зниження кольоровості до $0,0 - 20,0^{\circ}$ ХКШ, що відповідає вимогам до якості питної води.

Як видно з рисунків 4.1 та 4.2, кольоровість розчинів знижується із зростанням дози коагулянтів як при відстоюванні, так і при фільтруванні. Це пов'язано не лише з коагулюючою дією реагентів, а й із зниженням рН розчинів, що обумовлює зниження розчинності гумінових кислот у воді.

Виняток при використанні коагулянту КШ–1, коли кольоровість розчину не знижувалась при зростанні дози коагулянту при відстоюванні, очевидно, обумовлений утворенням золів $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабільність яких зростає із зниженням рН. Проте, при фільтруванні дані золі легко видаляються, що і забезпечує задовільну ефективність коагулянту при знебарвленні води.

Те, що у розчині, до якого додавали коагулянт КШ–1, відсутні іони негідролізованого заліза (III) показано на рис. 4.3.

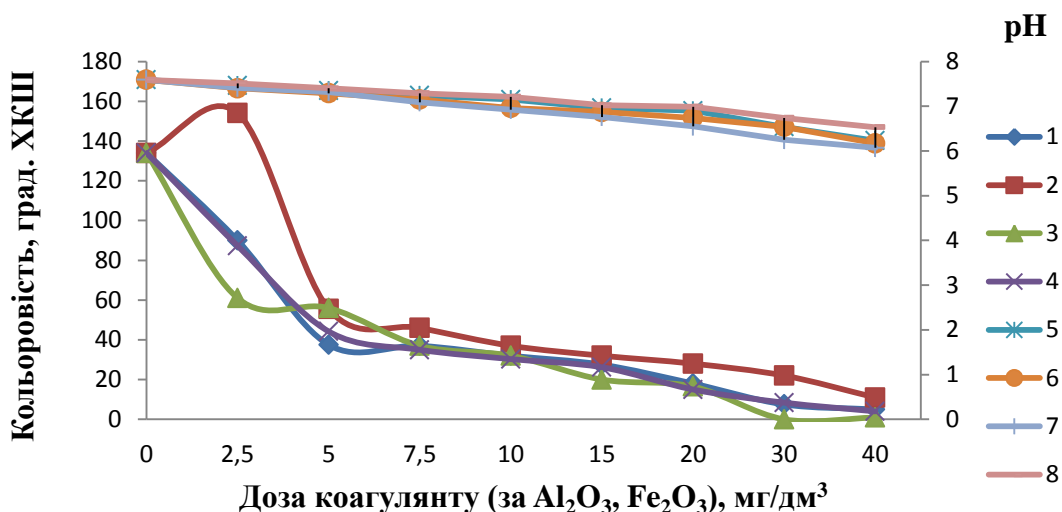


Рисунок 4.2 – Залежність кольоровості (1; 2; 3; 4) та рН (5; 6; 7; 8) модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді ($K = 278^\circ$, $J = 4,6$ мг-екв/дм³, $L = 4,5$ мг-екв/дм³, $pH = 7,65$) від дози коагулянту після відстоювання та фільтрації при використанні реагентів: $Al_2(SO_4)_3$ (1; 5); КШ–1 (2; 6); КШ–2 (3; 7); Полвак (4; 8)

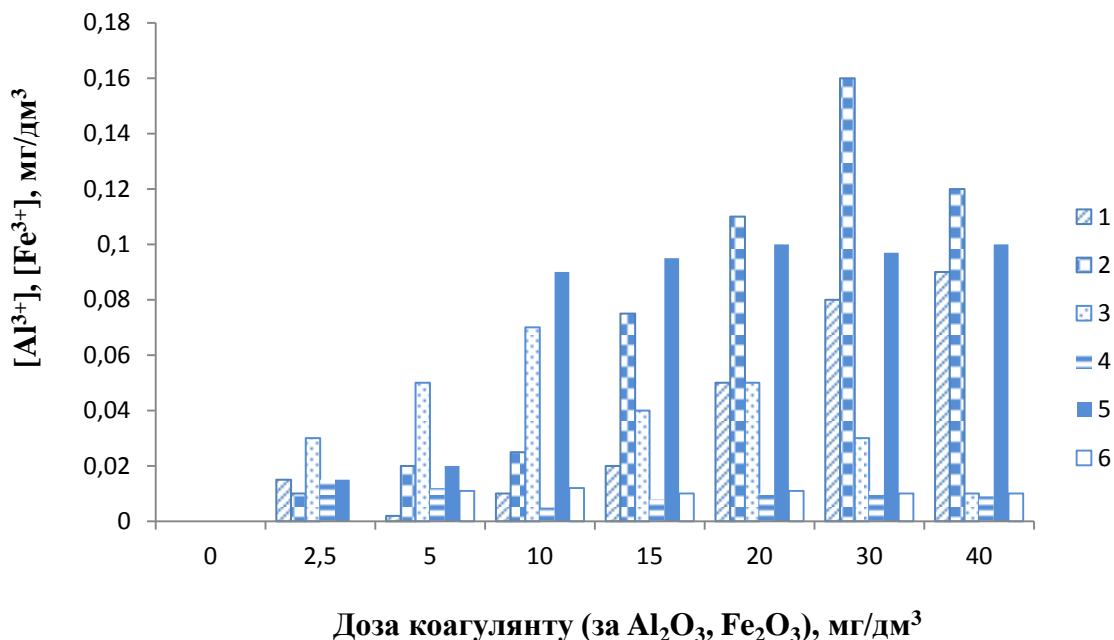


Рисунок 4.3 – Залежність залишкової концентрації іонів алюмінію (1; 2; 3; 4) та заліза (5; 6) від дози коагулянту при обробці модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді ($K = 278^\circ$ ХКШ, $J = 4,6$ мг-екв/дм³, $L = 4,5$ мг-екв/дм³) реагентами: сульфат алюмінію (1); КШ – 1 (2; 5); КШ – 2 (3; 6); Полвак (4).

Як видно з рисунку, залишкова концентрація іонів алюмінію та заліза не перевищувала допустимий рівень у жодному випадку.

Отримані коагулянти та сульфат алюмінію були використані при освітленні дніпровської води, яка мала каламутність 47 мг/дм^3 та кольоровість 134°ХКШ . Результати наведено у таблиці 4.5.

Як і у попередніх дослідах, найбільш ефективним був коагулянт КШ – 2, який забезпечував ефективне освітлення води при дозах $5 - 20 \text{ мг/дм}^3$ та ефективне знебарвлення води при дозах $10 - 20 \text{ мг/дм}^3$.

Рівень рН, концентрації іонів заліза та алюмінію не виходили за межі допустимих значень. Кращі результати отримано з підвищенням доз коагулянту та після відстоювання і фільтрування води. Слід відмітити, що лише коагулянт КШ – 2 забезпечував зниження кольоровості до допустимого рівня для питної води. Коагулянт КШ–1 та сульфат алюмінію ефективно освітлювали воду, але за ефективністю знебарвлення води необхідного рівня не було досягнуто ні при відстоюванні, ні при відстоюванні та фільтруванні.

Сульфат алюмінію та коагулянти КШ–1 і КШ–2 були використані для освітлення суспензії каоліну у водопровідній воді (м. Миколаїв). Результати наведені на рис. 4.4.

У даному випадку без застосування коагулянтів суспензія погано освітлювалась як при відстоюванні, так і при відстоюванні та фільтруванні. При використанні коагулянтів помітного підвищення ефективності освітлення було досягнуто при підвищених дозах коагулянтів $30 - 50 \text{ мг/дм}^3$ (за Al_2O_3 , Fe_2O_3). Більш суттєво зростала інтенсивність освітлення при використанні коагулянтів при відстоюванні та при відстоюванні і фільтруванні води. Кращі результати отримано при використанні коагулянту КШ–2. Після фільтрування каламутність суспензії знижувалась до $1,7 - 12,4 \text{ мг/дм}^3$ в залежності від дози коагулянту.

Відомо, що при очищенні природних вод часто проблема їх знебарвлення стоїть гостріше за проблему освітлення (рис. 4.5).

Таблиця 4.5 - Залежність ефективності освітлення дніпровської води ($J=4,30$ мг-екв/дм³, $L=4,25$ мг-екв/дм³, $C_{Cl^-}=37$ мг/дм³, $C_{SO_4^{2-}}=43$ мг/дм³, $M=47$ мг/дм³, $K=134^{\circ}\text{ХКШ}$, $pH=7,83$) від типу та дози коагулянту при відстоюванні 2 години (I) та після відстоювання і фільтрування (II)

Коагулянт	Доза коагулянту (по Me_2O_3), мг/дм ³	Каламутність, М, мг/дм ³		Кольоровість, К, °ХКШ		$C_{Al}(Fe)$, мг/дм ³	pH	Ступінь освітлення, Z, %		Ступінь знебарвлення, А, %	
		I	II	I	II			I	II	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Al_2(SO_4)_3$	0	47,0	6,0	134,0	62,0	-	7,57	-	87,2	-	53,7
	2,5	38,0	3,0	118,0	45,0	0,03	7,43	19,1	93,6	11,9	66,4
	5,0	39,0	0,0	106,0	37,0	0,15	7,25	17,0	100,0	20,9	72,4
	7,5	30,0	0,0	90,0	33,0	0,17	7,23	36,2	100,0	32,8	75,4
	10,0	24,0	0,0	56,0	29,0	0,14	7,18	48,9	100,0	58,2	78,4
	15,0	14,0	0,0	54,0	27,0	0,19	7,01	70,2	100,0	59,7	79,9
	20,0	12,0	0,0	50,0	25,0	0,20	6,97	74,4	100,0	62,7	81,3
КШ-1	2,5	65,0	5,0	166,0	56,5	0,01 (0,20)	7,39	-	89,4	-	57,5
	5,0	52,0	4,0	152,0	46,5	0,05 (0,21)	7,24	-	91,5	-	64,9
	7,5	38,5	0,0	145,0	46,0	0,03 (0,15)	7,19	17,0	100,0	-	65,7
	10,0	37,0	0,0	132,0	40,5	0,02 (0,12)	6,96	21,3	100,0	1,5	69,4
	15,0	34,5	0,0	125,0	35,5	0,03 (0,17)	6,87	26,6	100,0	6,7	73,1
	20,0	32,0	0,0	112,0	33,5	0,04 (0,10)	6,54	31,9	100,0	16,4	74,6

Продовження таблиці 4.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
КШ-2	2,5	35,0	1,0	111,0	37,5	0,06 (0,04)	7,41	25,5	97,9	17,2	71,6
	5,0	18,3	0,0	53,0	31,0	0,07 (0,09)	7,32	61,1	100,0	60,4	76,9
	7,5	11,5	0,0	48,0	24,5	0,12 (0,15)	7,13	74,5	100,0	64,2	81,7
	10,0	10,7	0,0	44,5	19,5	0,17 (0,14)	6,88	76,6	100,0	66,4	85,4
	15,0	7,5	0,0	37,0	17,3	0,20 (0,17)	6,65	84,0	100,0	72,4	87,3
	20,0	6,0	0,0	36,5	15,6	0,22 (0,25)	6,24	87,2	100,0	73,1	88,4

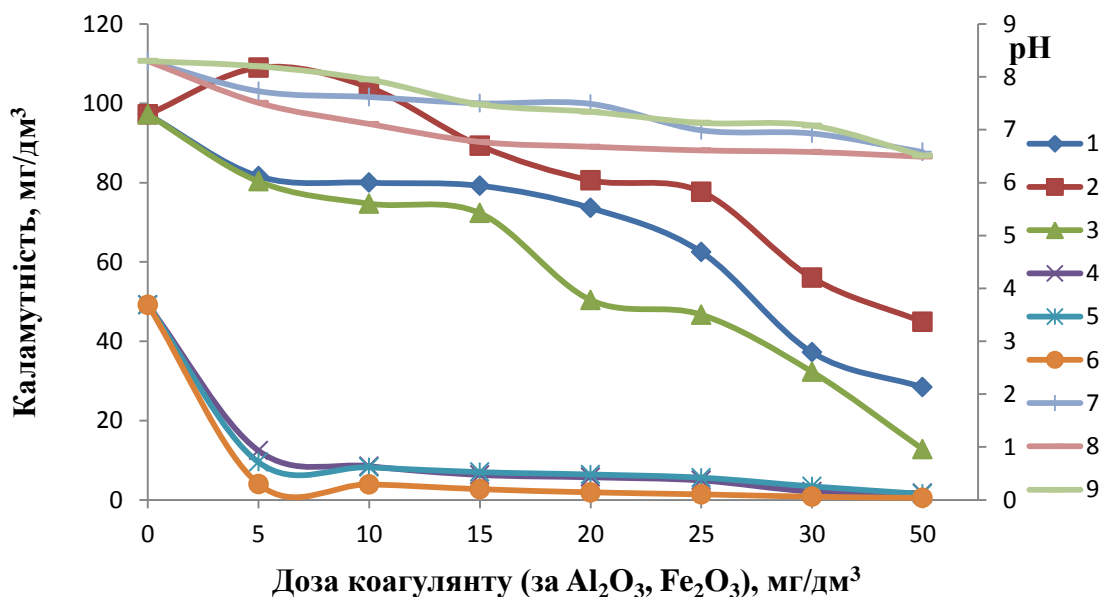


Рисунок 4.4 - Залежність каламутності (1; 2; 3; 4; 5; 6) та pH (7; 8; 9) суспензії каоліну у водопровідній воді (м. Миколаїв) ($M = 147 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 8,30$) від дози коагулянту (сульфату алюмінію (1; 4; 7), КШ-1 (2; 5; 8), КШ-2 (3; 6; 9) при відстоюванні протягом двох годин (1; 2; 3) та при відстоюванні та фільтруванні (4; 5; 6; 7; 8; 9)

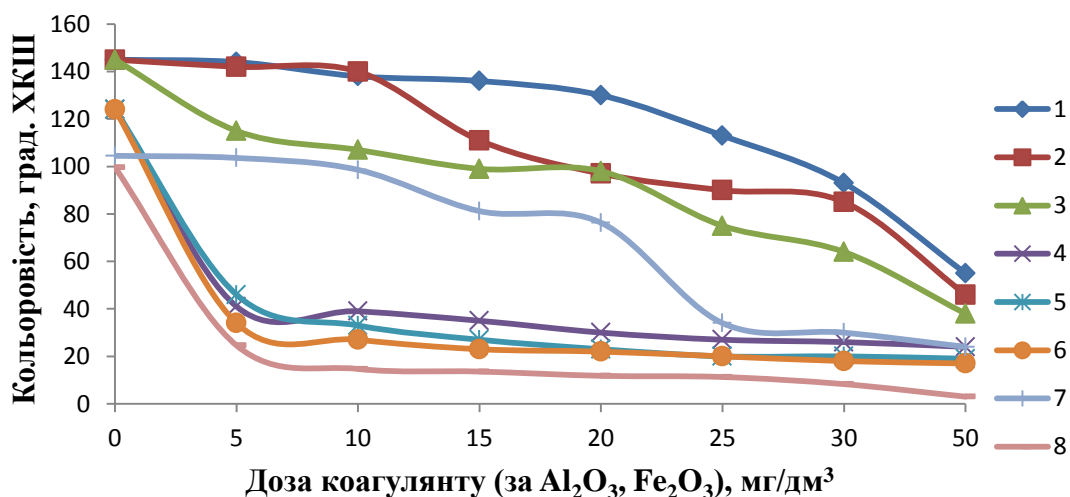


Рисунок 4.5 – Залежність кольоровості (1 – 8) модельного розчину гумату натрію у водопровідній воді (м. Миколаїв) (1 – 6) та р. Інгул (7; 8) від дози коагулянту (сульфату алюмінію (1; 4), КШ-1 (2; 5), КШ-2 (3; 6; 7; 8) після відстоювання (1; 2; 3; 7) та після відстоювання і фільтрування (4; 5; 6; 8)

Тому згадані коагулянти були використані при знебарвленні модельних розчинів гумату натрію у водопровідній воді, а коагулянт КШ–2 був використаний і при знебарвленні води із річки Інгул. Результати наведені на рис. 4.5. У даному випадку при знебарвленні модельних розчинів кращі результати отримано при використанні коагулянту КШ–2, гірші – при використанні сульфату алюмінію. Коагулянт КШ–2 після відстоювання та фільтрування води з р. Інгул забезпечив зниження кольоровості до значень, менших 20°ХКШ при дозах 10 – 50 мг/дм³. Тому розроблені коагулянти є перспективними до широкого впровадження у технологіях водоочищення.

4.2.2 Оцінка ефективності використання порошку насіння *Moringa oleifera* при очищенні води

Вчені Ансельм Ендабідженгесер та Сабба Нарісай з лабораторії університету Шербрук, Канада досліджували коагулятивно-флокулятивні властивості насіння *Moringa oleifera* на моделі проточної води. У своїх дослідженнях вони виявили, що насіння цього дерева дійсно мають значні коагулятивно-флокулятивні властивості, а осад, що утворюється, не є токсичним для навколишнього середовища [435]. Перспективним дане насіння є і як бактерицид для знезараження води. Тому нами було проведено дослідження ефективності використання порошку та спиртових витяжок з насіння *Moringa oleifera* для очищення води.

Відбір проб для визначення бактеріологічних показників якості води проводився з річки Інгул. Для аналізу було відібрано 5 проб. Результати аналізу наведені у таблиці 4.6.

В осінньо-зимовий період вода є практично чистою від патогенних бактерій, що підтверджується дослідом. Причиною цього є також висока концентрація хлоридів у воді – 323 мг/дм³, що перевищує ГДК, навіть, у цей період. Згідно з результатами бактеріологічних аналізів порошок з насіння *Moringa Oleifera*

має високі бактерицидні властивості, оскільки знижує загальне мікробне число у 5 разів.

Таблиця 4.6 – Результати бактеріологічного аналізу показників якості води з річки Інгул до (1) та після застосування порошку з насіння *Moringa Oleifera* у різних концентраціях 5, 10, 20 та 50

№ проби	Концентрація, мг/дм ³	Загальне мікробне число, КОЕ/см ³		Індекс БГКП	Патогенні ентеробактерії у дм ³
		Кімнатна температура, 22 °C	37°C		
1	контроль	20	50	< 500	Не виявлено
2	5	10	10	< 500	Не виявлено
3	10	10	10	< 500	Не виявлено
4	20	10	10	< 500	Не виявлено
5	50	10	10	< 500	Не виявлено

Для подальшого дослідження бактерицидних властивостей порошку з насіння *Moringa oleifera* було відібрано проби з точки контролю річки Інгул в осінній період. Порівнювались бактерицидні властивості природного коагулянту з синтезованими (табл. 4.7).

Як видно з таблиці, природний коагулянт на 4 порядки знизив загальне мікробне число, що знову ж таки підтверджує його бактерицидні властивості.

Для дослідження коагулятивно-флокулятивних властивостей порошку з насіння *Moringa oleifera* у видаленні каламутності та кольоровості природної води було відібрано проби з річки Інгул. Для порівняння було підібрано різні дози природного коагулянту у вигляді порошку: 5, 10, 15, 20, 25, 30 та 50 мг/дм³, а також 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 та 1 мг/дм³ – за сухим компонентом у спиртовому екстракті. Вимірювання проводились до та після фільтрування (за фільтр було обрано фільтрувальний папір «синя стрічка»). Результати впливу природного коагулянту на каламутність води показано на рис. 4.6.

Таблиця 4.7 – Порівняльний аналіз бактерицидних властивостей різних типів коагулянтів

№ про-би	Тип коагулянту	Концентрація, мг/дм ³	Загальне мікробне число, КОЕ/см ³
1.	Контрольний розчин (вода з річки)	0	$2,4 \cdot 10^7$
2.	Порошок з насіння <i>Moringa oleifera</i>	20	$2,4 \cdot 10^3$
3.	Сульфат алюмінію	50	$2,4 \cdot 10^4$
4.	Порошок з насіння <i>Moringa oleifera</i>	50	$2,4 \cdot 10^3$
5.	Коагулянт зі шламу КІШ–1	50	$2,4 \cdot 10^7$
6.	Акватон	50	$2,4 \cdot 10^5$

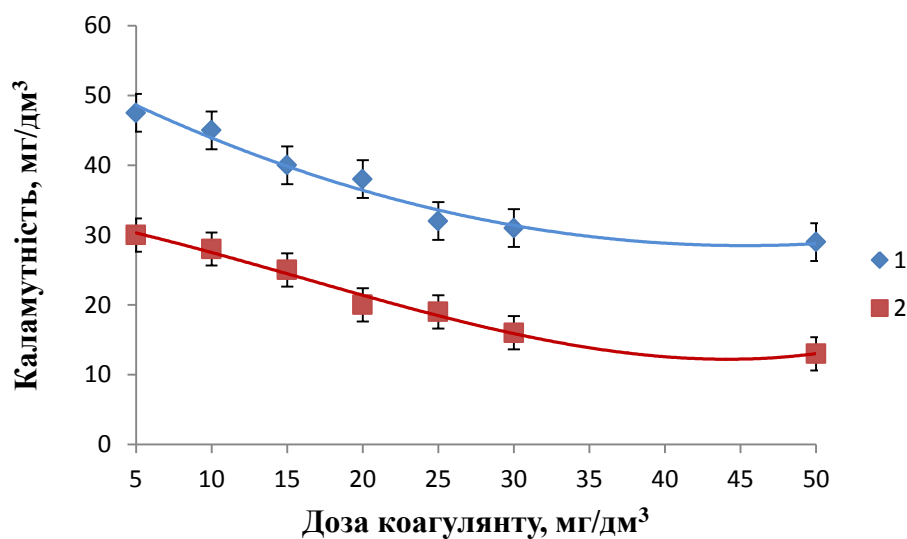


Рисунок 4.6 – Значення показника каламутності води з річки Інгул при додаванні порошку з насіння *Moringa oleifera*: 1 – до фільтрування, 2 – після фільтрування

Згідно з рис. 4.6, природний коагулянт знижує каламутність водного розчину, але найефективнішою є його максимальна доза – 50 мг/дм^3 , наближаючи значення каламутності до показників питної води. Застосування такої великої дози не є економічно рентабельним, тому проводились дослідження з меншими дозами природного коагулянту та фільтру на основі кварцевого піску зі швидкістю фільтрування $15 \text{ дм}^3/\text{хв}$. Результати наведено на рис. 4.7.

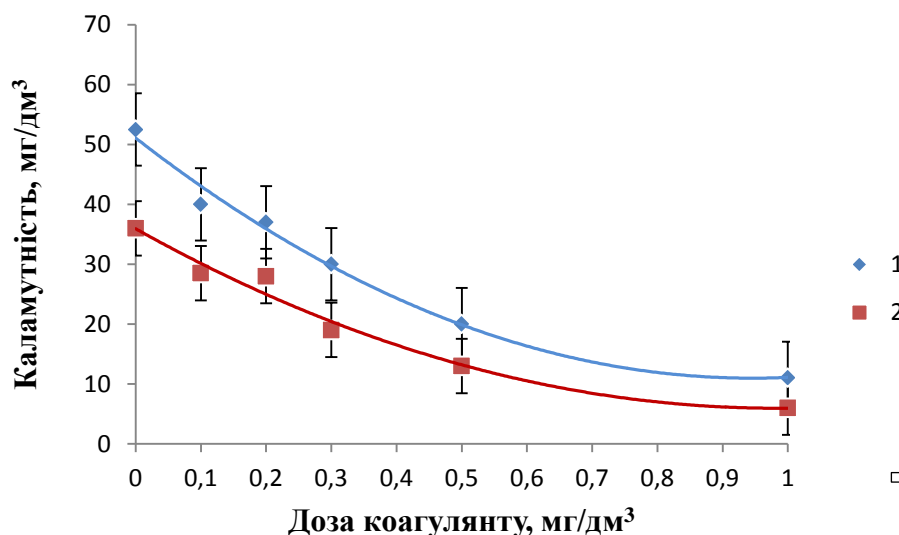


Рисунок 4.7 – Значення показника каламутності води з річки Інгул при додаванні екстракту з насіння *Moringa oleifera*: 1 – до фільтрування, 2 – після фільтрування при застосуванні фільтру на основі кварцевого піску

Аналізуючи рисунок 4.7, можна зробити висновок, що природний коагулянт ефективніше знижує показник каламутності при дозах до 1 мг/дм^3 за компонентом, екстрагованим спиртом, у порівнянні з порошкоподібним коагулянтом. Таким чином, цей спосіб освітлення води при використанні спиртового екстракту з насіння *Moringa oleifera* проходить ефективно і вже при дозі $0,3 \text{ мг/дм}^3$ значення каламутності є близьким до вимог до якості питної води.

Також було досліджено вплив природного коагулянту на процес зниження кольоровості з водного розчину гумату натрію. Дослід проводився за аналогічною схемою. Результати зменшення кольоровості при дозах природного коагулянту від 5 до 50 мг/дм^3 показано на рис. 4.8.

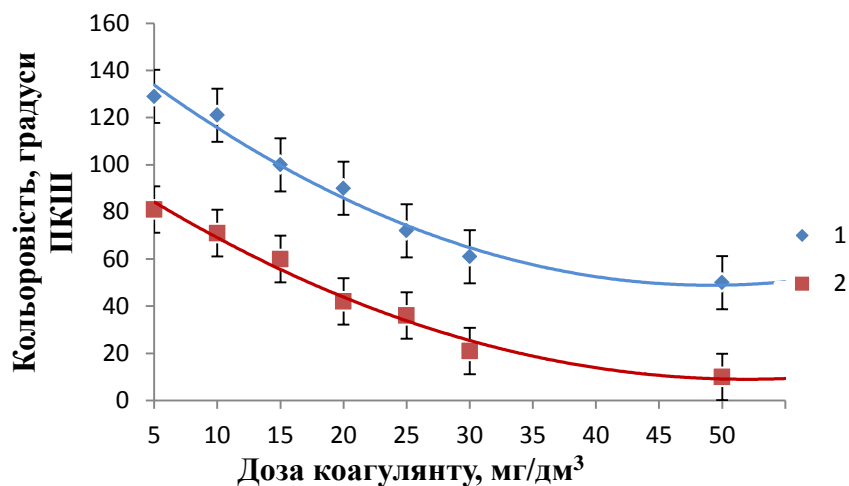


Рисунок 4.8 – Значення показника кольоровості модельного розчину гумату натрію у водопровідній воді: 1 – до фільтрування, 2 – після фільтрування при використанні порошку насіння *Moringa oleifera*

При застосуванні порошку природного коагулянту ефективність освітлення зростає при фільтруванні розчину.

Наступним етапом була перевірка ефективності знебарвлення води при використанні спиртового екстракту з насіння. Результати наведено на рис. 4.9.

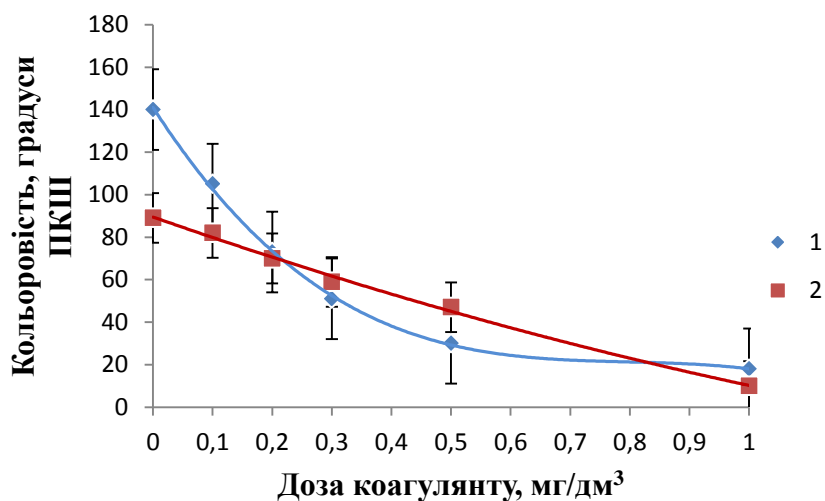


Рисунок 4.9 – Значення показника кольоровості модельного розчину гумату натрію при використанні спиртового екстракту з насіння *Moringa oleifera*: 1 – до фільтрування, 2 – після фільтрування

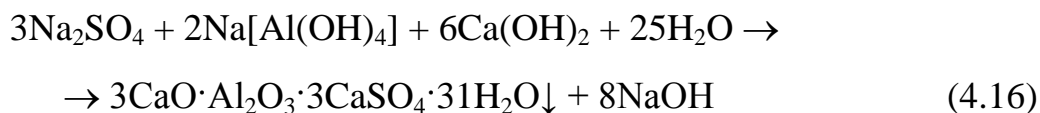
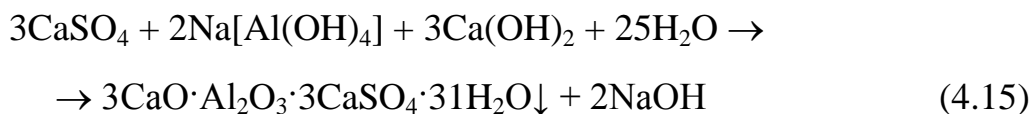
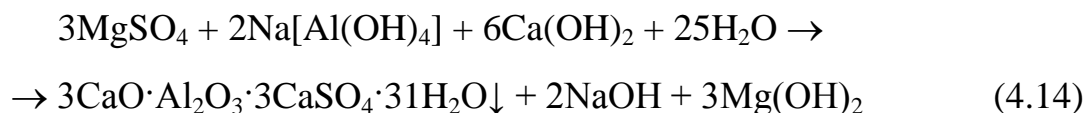
При застосуванні спиртового екстракту насіння доза 1 мг/дм^3 є ефективною для зниження кольоровості до показників, які повинна мати питна вода, а саме 20 градусів та нижче. Таким чином, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що спиртовий екстракт насіння *Moringa oleifera* за своїми властивостями близький до катіонних флокулянтів і переважає відомі коагулянти.

4.3 Визначення ефективності процесів реагентного пом'якшення та знесолення води з підвищеним вмістом сульфатів

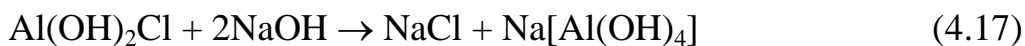
Значною проблемою при вирішенні задачі раціонального використання ресурсів водного басейну р. Південний Буг у межах Миколаївської області є необхідність кондиціювання значних обсягів води з підвищеними показниками жорсткості, лужності та мінералізації. Так, у річці Інгул – притоці Південного Бугу – рівень жорсткості води сягає $12 - 17 \text{ мг-екв/дм}^3$, лужності – $6 - 9 \text{ мг-екв/дм}^3$ при концентрації хлоридів на рівні $120 - 190 \text{ мг/дм}^3$ та сульфатів – $441 - 571 \text{ мг/дм}^3$.

Така вода не придатна до використання як в якості питної, так і в якості технічної води. З іншого боку, при використанні сучасних методів водопідготовки з даної води можна отримувати як технічну, так і питну воду високої якості.

Крім пом'якшення води важливою проблемою є її знесолення. У загальному випадку такі завдання практично не вирішуються реагентними методами. Але при високій жорсткості води та високому вмісті сульфатів це можливо за рахунок одночасного осадження іонів жорсткості сульфат-аніонів [436]. Даний метод оснований на співосадженні сульфату і алюмінату кальцію та висадженні у лужному середовищі гідроксиду магнію. Перевагою даного методу перед іонним обміном, баромембранними процесами, дистиляцією, електродіалізом є те, що він дозволяє видаляти сульфати з води у вигляді малорозчинного осаду, тоді як в інших випадках утворюються рідкі відходи. У цілому, процеси висадження сульфатів описуються рівняннями (4.14–4.16):



В усіх випадках висадження сульфогідроксоалюмінату кальцію супроводжується значним підлуженням води. Тому для нейтралізації середовища [436] досить часто користуються підкисленням вуглекислотою. Але дана стадія суттєво ускладнює технологічний процес. Тому для зниження лужності розчину доцільно використовувати кислі та лужні розчини коагулянтів, наприклад, розчин гідроксохлориду алюмінію та алюмінату натрію. При цьому гідроксохлорид зв'язує луг (реакція 4.17) і сам при цьому переходить у гідроксоалюмінат, який з сульфатом кальцію утворює нерозчинний сульфогідроксоалюмінат кальцію за реакціями (4.15) або (4.16).



При незначних витратах гідроксохлориду алюмінію (ГОХА) концентрації хлоридів зростають у незначній мірі (табл. 4.8). Як видно з таблиці, при використанні 2/3 ГОХА та алюмінату натрію при вапнуванні води відбувається не лише її пом'якшення, але й суттєво знижується концентрація сульфатів. Ефективність пом'якшення води та очищення її від сульфатів зростає із підвищенням дози вапна та витрат 2/3 ГОХА.

При збільшенні витрат 2/3 ГОХА з 1,7 до 3,15 ммоль/дм³ концентрація сульфатів знижується з 12,8 до 1,1 мг/дм³. При цьому концентрація хлоридів зростає з 135 лише до 214 мг/дм³. За даними показниками очищена вода відповідає вимогам до якості питної води. Але за таких умов вода має гідратну лужність 2,3 – 5,4 мг-екв/дм³. При дозі 2/3 ГОХА 3,49 ммоль/дм³ гідратна лужність відсутня, жорсткість сягає 1,4 – 3,6 мг-екв/дм³, концентрація сульфатів – 100 – 125 мг/дм³ при концентрації хлоридів ~ 218 мг/дм³.

Таблиця 4.8 – Вплив витрат вапна та алюмінієвих коагулянтів на ефективність пом'якшення та знесолення води ($J=12,8$ мг-екв/дм³, $L=9,5$ мг-екв/дм³, $C_{Cl^-}=135$ мг/дм³, $C_{SO_4^{2-}}=568$ мг/дм³, $M=43$ мг/дм³, $pH=7,83$)

Доза СаО, мг/дм ³	Доза реагентів (за Al ₂ O ₃), ммоль/дм ³		[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³	Ж, мг- екв/ дм ³	[Cl], мг/дм ³	Л, мг-екв/дм ³		Ст-нь пом'як- шення, Z, %	Ст-нь оч-ня від су- льфатів, А, %
	2/3 ГОХА	NaAl(OH) 4				гідр.	заг.		
-	-	-	568	12,8	135	-	9,5	-	-
34,5	1,74	1,23	510	6,9	196,8	9,25	17,5	46,1	10,2
36,3	1,74	1,23	360	8,9	198,2	12,50	20,0	29,7	36,6
38,0	1,74	1,23	395	9,8	197,5	15,75	24,0	21,9	30,5
43,4	1,74	1,23	270	12,2	199,5	22,50	36,0	4,6	52,5
34,5	2,26	1,23	250	3,4	202,3	7,90	11,2	73,4	56,0
36,3	2,26	1,23	240	5,3	204,4	10,95	16,5	58,5	57,7
38,0	2,26	1,23	285	6,4	203,0	12,50	20,0	50,0	49,8
43,4	2,26	1,23	250	10,6	204,1	13,00	20,5	17,2	56,0
34,5	2,60	1,23	340	5,5	207,1	9,85	13,9	57,0	40,1
36,3	2,60	1,23	315	7,2	206,9	13,25	17,0	43,8	44,5
38,0	2,60	1,23	295	8,1	207,2	15,75	20,5	36,7	48,1
43,4	2,60	1,23	290	7,6	207,4	21,25	28,5	40,6	48,9
34,5	3,15	1,23	110	1,2	212,4	2,25	10,5	90,6	80,6
36,3	3,15	1,23	128	1,5	212,7	2,30	19,8	88,3	77,5
38,0	3,15	1,23	68	1,1	213,5	2,80	8,8	91,4	88,0
43,4	3,15	1,23	110	3,8	213,9	5,40	12,3	70,3	80,0
34,5	3,49	1,23	125	1,40	216,4	0,0	12,0	89,1	78,0
36,3	3,49	1,23	115	1,9	217,5	0,0	11,0	85,2	79,8
38,0	3,49	1,23	120	1,5	218,4	0,0	8,5	88,3	78,9
43,4	3,49	1,23	100	3,6	217,9	0,0	7,6	71,9	82,4

За результатами, отриманими при пом'якшенні та знесоленні води вапном та коагулянтами 2/3 ГОХА та NaAl(OH)₄, визначено регресійні залежності.

Побудова математичної моделі процесів пом'якшення та знесолення води базувалася на використанні ПФП 2³. Як показали проведені дослідження, осно-

вними факторами, котрі суттєво впливають на ефективність процесу є доза вапна та концентрація 2/3 ГОХА. Основні фактори та діапазони їх зміни приведені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – Досліджувані фактори та рівні їх варіювання

Досліджувані фактори	Нижній рівень	Верхній рівень
Доза вапна, мг/дм ³ СаО (X ₁ , K ₁)	34,5	43,3
Доза реагентів, ммоль/дм ³ (по Al ₂ O ₃) (X ₂ , K ₂)	1,74	3,14
Ступінь пом'якшення, % (Y _п)	5	99
Ступінь видалення сульфатів, % (Y ₃)	10	90

План-матриця та результати експериментів приведені в табл. 4.10.

Таблиця 4.10 - План-матриця та результати експериментів для різних умов

№ дослі- ду	Фактори		Значення		Y _i , пом'як- шення	Y _i , видалення сульфатів
	X ₁	X ₂	K ₁	K ₂		
1	–	–	34,5	1,74	46,1	10,2
2	+	–	43,3	1,74	4,6	52,5
3	+	+	43,3	3,14	70,3	80,0
4	–	+	34,5	3,14	90,6	80,6
5	0	0	38,9	2,44	43,4	53,3

У результаті відповідних розрахунків отримано наступне рівняння регресії для процесу пом'якшення:

$$Y_n = 52,9 - 15,5 \cdot X_1 + 27,6 \cdot X_2 - 17,5 \cdot X_1 \cdot X_2;$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, отримуємо наступне рівняння регресії у натуральному вигляді:

$$X_1 = \frac{K_1 - 38,9}{4,4}; \quad X_2 = \frac{K_2 - 2,44}{0,7};$$

$$Y_n = 10,4 \cdot K_1 - 261,1 \cdot K_2 - 5,7 \cdot K_1 \cdot K_2 - 447,4;$$

На основі отриманого рівняння розраховано ефективність пом'якшення води в залежності від доз реагентів. Результати розрахунків приведені у вигляді графіку багатofакторного експерименту (рис. 4.10).

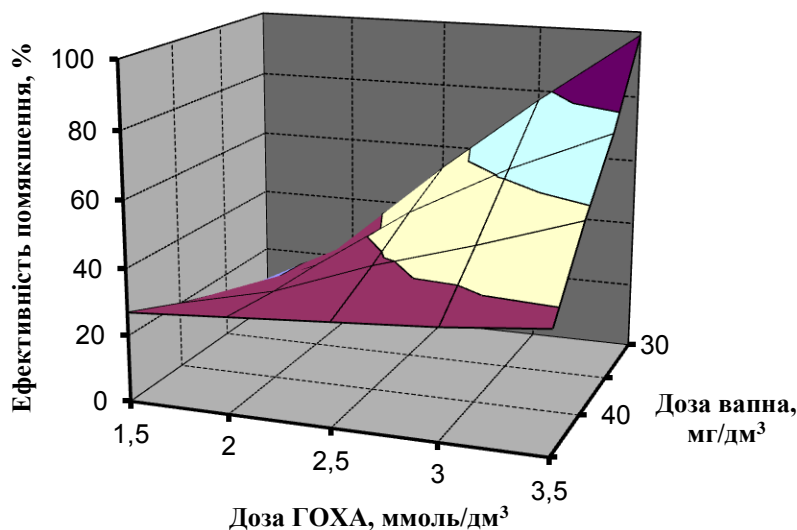


Рисунок 4.10 – Графічне зображення рішень рівняння регресії процесу пом'якшення води

Як видно з рис. 4.10, ефективність пом'якшення води зростає з підвищенням дози коагулянту при вибраних концентраціях вапна. При зростанні дози вапна ефективність пом'якшення знижується при більших дозах коагулянту та підвищується при нижчих дозах. Це обумовлено підвищенням розчинності кальцію з підвищенням кислотності розчину.

Аналогічно рішення можуть бути представлені й для процесу видалення сульфатів. Вихідні дані приведені в табл. 4.11. У результаті відповідних розрахунків отримано наступне рівняння регресії для процесу знесолення води шляхом видалення сульфатів:

$$Y_n = 55,8 + 10,4 \cdot X_1 + 24,5 \cdot X_2 - 10,7 \cdot X_1 \cdot X_2;$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, отримуємо наступне рівняння регресії у натуральному вигляді:

$$X_1 = \frac{K_1 - 38,9}{4,4}; \quad X_2 = \frac{K_2 - 2,44}{0,7};$$

$$Y_n = 10,9 \cdot K_1 + 171 \cdot K_2 - 3,5 \cdot K_1 \cdot K_2 - 453,6;$$

На основі отриманого рівняння розраховано ефективність пом'якшення води в залежності від доз реагентів. Результати розрахунків приведені у вигляді графіку багатофакторного експерименту (рис. 4.11).

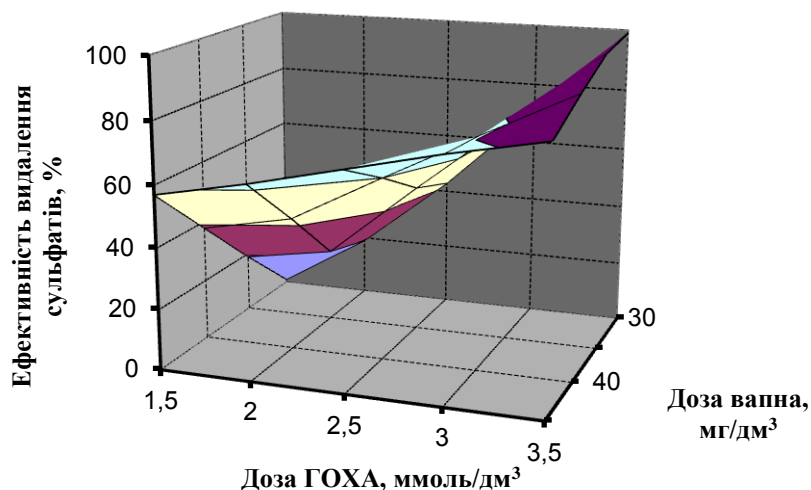
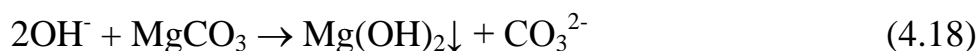


Рисунок 4.11 – Графічне зображення рішень рівняння регресії при видаленні сульфатів із води

Як видно з рис. 4.11, ефективність вилучення сульфатів залежить від співвідношення доз вапна та коагулянту і зростає з підвищенням дози коагулянту до 3,15 – 3,5 ммоль/дм³.

Кращі результати отримано при додаванні в оброблену воду, яка за складом близька до води річки Інгул, магнезиту. Магнезит є природнім доступним мінералом і досить недорогим реагентом. При цьому в лужному середовищі відбувається гідроліз магнезію, що сприяє зниженню лужності розчину, а карбонат-аніони ефективно переводять у нерозчинний стан іони кальцію (рівняння 4.17 – 4.18):



Результати обробки води алюмінатом натрію та магнезитом при її вапнуванні наведені у табл. 4.11.

Ефективність вилучення сульфатів та іонів жорсткості зростає при збільшенні доз реагентів. При цьому досягається зниження концентрації сульфатів з 570 до 45 мг/дм³ при незмінній концентрації хлоридів ~120 мг/дм³. Застосування магнезиту запобігає утворенню гідратної лужності, а загальна лужність знижується до 6,0 – 7,6 мг-екв/дм³, що допустимо як для технічної, так і для питної води.

Таблиця 4.11 - Залежність ефективності очищення води (Ж=12,8 мг-екв/дм³, C_{Ca}= 6,0 мг-екв/дм³, C_{Mg}= 6,8 мг-екв/дм³, Л= 9,5 мг-екв/дм³, C_{SO₄²⁻}=570 мг/дм³, C_{Cl⁻} = 120 мг/дм³, pH=7,86) від витрат вапна, алюмінату натрію і магнезиту

Доза реагенту			[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³	Ж, мг-екв/ дм ³	Л, мг- екв/дм ³	Ст-нь пом'як- шення, Z, %	Ст-нь оч-ня від су- льфа- тів, A, %
CaO, мг-екв/дм ³	NaAl(OH) ₄ (за Al ₂ O ₃), ммоль/дм ³	MgCO ₃ , мг- екв/дм ³					
-	-	-	570	12,8	9,5	-	-
13,0	1,80	13,0	310	3,4	6,2	73,4	45,6
13,0	2,23	13,0	270	3,1	6,3	75,8	52,6
13,0	2,53	13,0	240	2,3	7,1	82,0	57,9
17,0	1,80	17,0	220	3,3	6,0	74,2	61,4
17,0	2,23	17,0	205	3,1	6,5	75,8	64,0
17,0	2,53	17,0	90	2,1	7,4	83,6	84,2
20,0	1,80	20,0	165	3,2	6,0	75,0	71,1
20,0	2,23	20,0	125	2,2	6,0	82,8	78,1
20,0	2,53	20,0	45	1,2	7,6	90,6	92,1

Спосіб очищення води від сульфатів дозволяє створити безвідходні комплексні технології демінералізації води. Особливо сприятливими є умови, коли вода близька за складом до води річки Інгул, тобто вміст нітратів, фосфатів зовсім низький, вміст хлоридів досягає 120 – 150 мг/дм³, що цілком допустимо як для питної, так і для технічної води у системі охолодження та теплопостачання.

Перевищення мінералізації у даному випадку обумовлене наявністю іонів жорсткості. За таких умов доцільно застосовувати нанофільтраційне опріснення води, що забезпечує практично повне вилучення іонів жорсткості та сульфатів. При цьому в концентраті будуть накопичуватися в основному сульфати та іони жорсткості. При обробці таких концентратів вапном та алюмінатом відбувається їх демінералізація за рахунок висадження сульфатів та іонів жорсткості. Очищена вода придатна для повторного використання і може подаватись на нанофільтраційну установку.

Результати реагентного очищення концентрату зворотньоосмотичного опріснення води від іонів жорсткості та сульфатів наведені у табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Залежність ефективності вилучення сульфатів із концентрату зворотньоосмотичного опріснення води від витрат вапна, алюмінату натрію і магнезиту

Доза реагенту			[SO ₄ ²⁻], мг/ дм ³	Ж, мг- екв/ дм ³	Л, мг-екв/дм ³		Z, %	A, %
CaO, мг- екв/дм ³	NaAl(OH) ₄ (за Al ₂ O ₃), ммоль/дм ³	MgCO ₃ , мг- екв/дм ³			гідр.	заг.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
-	-	-	1300	31,5	-	19,50	-	-
116	4,5	410	550,0	4,5	0,0	22,00	85,7	57,7
116	5,0	410	400,3	1,6	0,0	21,30	94,9	69,2
116	5,5	410	98,7	0,8	0,0	23,15	97,5	92,4
116	4,5	630	302,1	2,6	0,0	24,00	91,7	76,8
116	5,0	630	182,5	2,5	0,0	22,50	92,1	86,0
116	5,5	630	98,7	1,3	0,0	22,50	95,9	92,4
116	4,5	410*	322,0	2,3	0,0	24,70	92,7	75,2
116	5,0	410*	145,3	3,4	0,0	23,80	89,2	88,8
116	5,5	410*	50,3	3,0	0,0	25,11	90,4	96,1
116	4,5	630*	162,5	4,2	0,0	21,00	86,7	87,5
116	5,0	630*	150,0	2,1	0,0	23,20	93,3	88,5

Продовження таблиці 4.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9
116	5,5	630*	46,7	1,7	0,0	22,70	94,6	96,4
127	4,5	410	210,1	5,3	0,12	27,50	81,2	83,8
127	5,0	410	156,2	2,6	0,08	27,00	91,7	88,0
127	5,5	410	91,0	1,4	0,0	28,50	95,6	93,0
127	4,5	630	171,4	4,0	0,0	24,75	87,3	86,8
127	5,0	630	87,6	2,3	0,0	25,90	92,7	93,3
127	5,5	630	64,7	0,9	0,09	27,53	97,1	95,0

Примітка: *Магnezит додавали через 10 хвилин після основних реагентів

Концентрація сульфатів у концентраті досягала 1300 мг/дм^3 , хлоридів – 150 мг/дм^3 , іонів жорсткості – $31,5 \text{ мг-екв/дм}^3$. При обробці води вапном, алюмінатом натрію та магнезитом відмічене суттєве пом'якшення води. Жорсткість знизилась до $0,8 - 4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, а концентрація сульфатів - до $67,7 - 550,0 \text{ мг/дм}^3$. Особливо суттєво ефективність демінералізації концентрату залежала від дози алюмінату натрію. При цьому при найменших дозах реагентів з найнижчою ефективністю опріснення концентрату, його показники були достатніми для повторного використання при змішуванні з водою, яка містить сульфати у концентраціях $480 - 570 \text{ мг/дм}^3$.

При цьому жорсткість концентрату була на рівні $4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, що нижче, ніж у природній воді річки Інгул.

Звичайно, при вищих значеннях ступеня вилучення сульфатів та пом'якшення води, при більш глибокому знесоленні концентрату його використання буде більш ефективним, що дозволить знизити навантаження на баромембранні фільтри.

4.4 Іонообмінне пом'якшення та знесолення вод із підвищеною мінералізацією

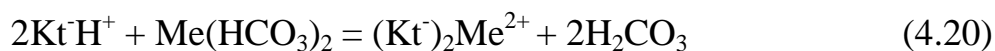
4.4.1 Застосування катіонітів для пом'якшення води

Значною проблемою у процесах знесолення води є її стабілізація щодо осадковідкладень. Проблема у тому, що за високих значень жорсткості та луж-

ності води при її концентруванні на зворотньоосмотичних або нанофільтраційних установках відбувається відкладення осадів карбонату кальцію на мембранах, що різко знижує їхню, і без того невисоку, продуктивність. Більше того, при високих концентраціях сульфатів можливе гіпсування мембран. Висока лужність та жорсткість води призводять до накипоутворення у теплообмінниках систем охолодження. Часто застосування антискалантів неефективне. Тому на стадії попередньої підготовки води доцільно проводити її стабілізаційну обробку. Досить перспективним у цьому випадку є метод іонного обміну, який характеризується високою надійністю та простотою. Хоча застосування іонітів у розчинах з концентрацією солей >1 г/дм³ вважається недоцільним, автори роботи [437] розробили ефективний метод стабілізації води шляхом її пом'якшення на катіонітах. При цьому високі результати були отримані й при обробці морської води.

Як видно з рис. 4.12, високу ефективність пом'якшення забезпечував катіоніт КУ–2–8 у Na⁺-формі. При фільтруванні 4 дм³ води всього через 20 см³ катіоніту вдалося знизити концентрацію кальцію до 0,03 – 0,84 мг-екв/дм³, а у 8 дм³ води було досягнуто середньої концентрації за кальцієм 2,1 мг-екв/дм³. Це цілком задовільно для стабілізації води перед зворотнім осмосом.

Як відомо, сульфати магнію добре розчинні у воді, і карбонати магнію не призводять до утворення відкладень на мембранах та поверхні теплообмінників. При використанні суміші катіонітів КУ–2–8 у Na⁺ формі та Dowex Mac – 3 у кислій формі ($V_{\text{КУ-2-8}} = 10$ см³, $V_{\text{Dowex Mac-3}} = 10$ см³) було досягнуто не лише глибокого пом'якшення води, але значного зменшення в ній вмісту гідрокарбонатів (рис. 4.13) за рахунок витіснення вуглекислого газу з води при її підкисленні при сорбції іонів жорсткості на катіоніті у кислій формі.



де Kt – полімерний фрагмент катіоніту DOWEX MAC–3, $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ або Mg^{2+} .

У перших пробах рН розчину знижувався до 4,3 – 4,7, але при усередненні розчинів він був у межах 6,5 – 8,5.

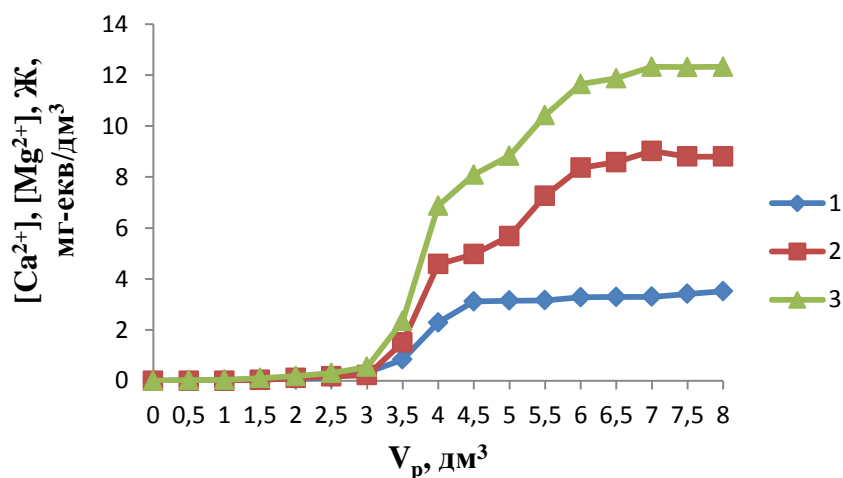


Рисунок 4.12 – Залежність концентрації кальцію (1), магнію (2), жорсткості (3) від пропущеного об'єму розчину ($J = 13,2$ мг-екв/дм³, $L = 9,3$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 6,0$ мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}] = 7,2$ мг-екв/дм³, $pH=7,94$) через катіоніт КУ–2–8 у Na^+ -формі ($V_i = 20$ см³) ($ПОДС_1 = 1800$ мг-екв/дм³, $ПОДС_2 = 877$ мг-екв/дм³, $ПОДС_3 = 2677$ мг-екв/дм³)

де Kt – полімерний фрагмент катіоніту DOWEX MAC–3, $Me^{2+} = Ca^{2+}$ або Mg^{2+} .

У перших пробах рН розчину знижувався до 4,3 – 4,7, але при усередненні розчинів він був у межах 6,5 – 8,5.

Слід відмітити, що катіоніти КУ–2–8 та DOWEX MAC–3 досить ефективні при пом'якшенні води. При цьому ємність катіоніту КУ–2–8 вища 2000 мг-екв/дм³, а ємність катіоніту DOWEX MAC–3 перевищує 3000 мг-екв/дм³ і часто наближається до 4000 мг-екв/дм³.

Тому у випадку використання суміші катіонітів КУ–2–8 та DOWEX MAC–3 сумарна ємність за іонами жорсткості досягала 3415 мг-екв/дм³. Із даних, наведених на рис. 4.13, видно, що ємність іонітів вища за іонами кальцію, у порівнянні з магнієм, хоча концентрація магнію у розчині вища, ніж іонів ка-

льцію. Обумовлене це вищою селективністю іонів за кальцієм у порівнянні з магнієм.

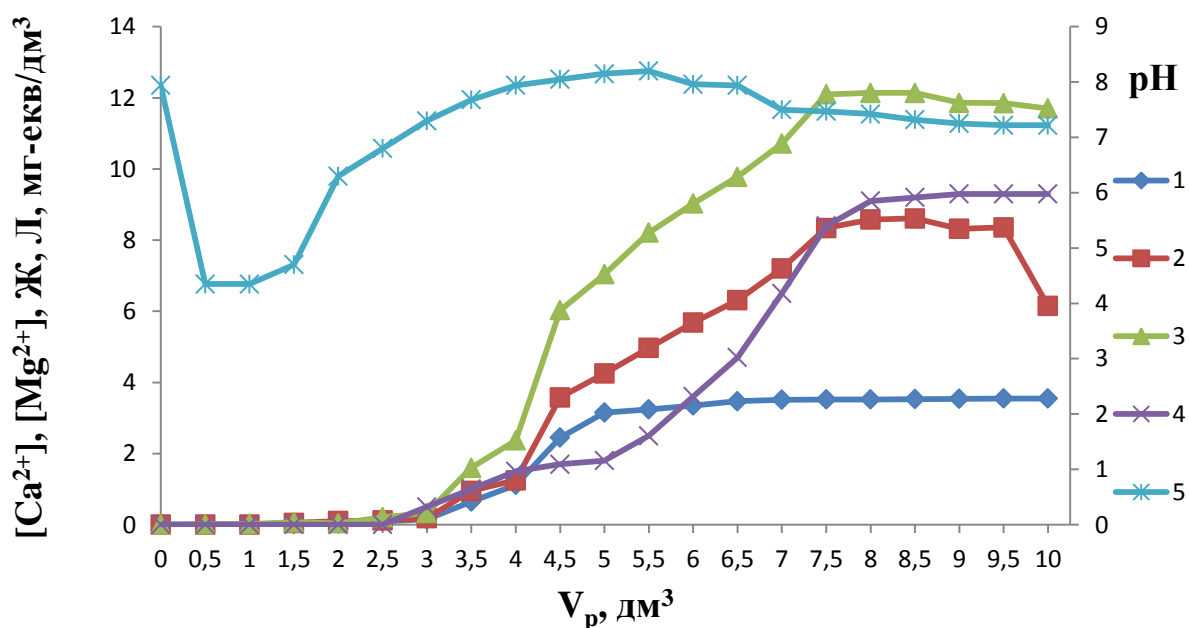


Рисунок 4.13 – Залежність концентрації кальцію (1), магнію (2), жорсткості (3), лужності (4) та pH розчину (5) ($J = 13,2$ мг-екв/дм³, $L = 9,3$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 6,0$ мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}] = 7,2$ мг-екв/дм³, $pH=7,94$) від пропущеного об'єму розчину через суміш катіонітів КУ–2–8 у Na^+ -формі ($V_i = 10$ см³) та Dowex Мас – 3 у H^+ -формі ($V_i = 10$ см³). (ПОДЄ₁ = 1938 мг-екв/дм³, ПОДЄ₂ = 1477 мг-екв/дм³, ПОДЄ₃ = 3415 мг-екв/дм³)

У роботі [2] нами описані процеси пом'якшення вод з високим рівнем мінералізації при використанні вищезгаданих катіонітів.

Результати з пом'якшення таких розчинів на сильнокислотному катіоніті КУ–2–8 у Na^+ -формі наведені на рис. 4.14. Як видно з рис. 4.14, ПОДЄ іоніту за іонами жорсткості становила 1744 мг-екв/дм³ при концентрації іонів натрію у вихідному розчині 176 мг-екв/дм³. При цьому ємність до проскоку досягала 1050 мг-екв/дм³. Підвищення вмісту хлориду натрію у воді було недоцільне, тому що вже у 3 %-му розчині хлориду натрію відбувається ефективна десорбція іонів жорсткості [438].

Процеси регенерації катіонітів кислотами та солями добре вивчені [439, 440]. У нашій роботі було визначено умови використання відпрацьованих регенераційних розчинів, що утворюються при регенерації сильнокислотних катіонітів для регенерації слабокислотних катіонітів. Як видно з рис. 4.14, при послідовному пропусканні 10 %-го розчину HCl через катіоніти КУ–2–8 та DOWEX MAC–3 у Ca^{2+} -, Mg^{2+} -формі досягнуто практично повної десорбції іонів жорсткості як із сильно-, так і з слабокислотного катіоніту.

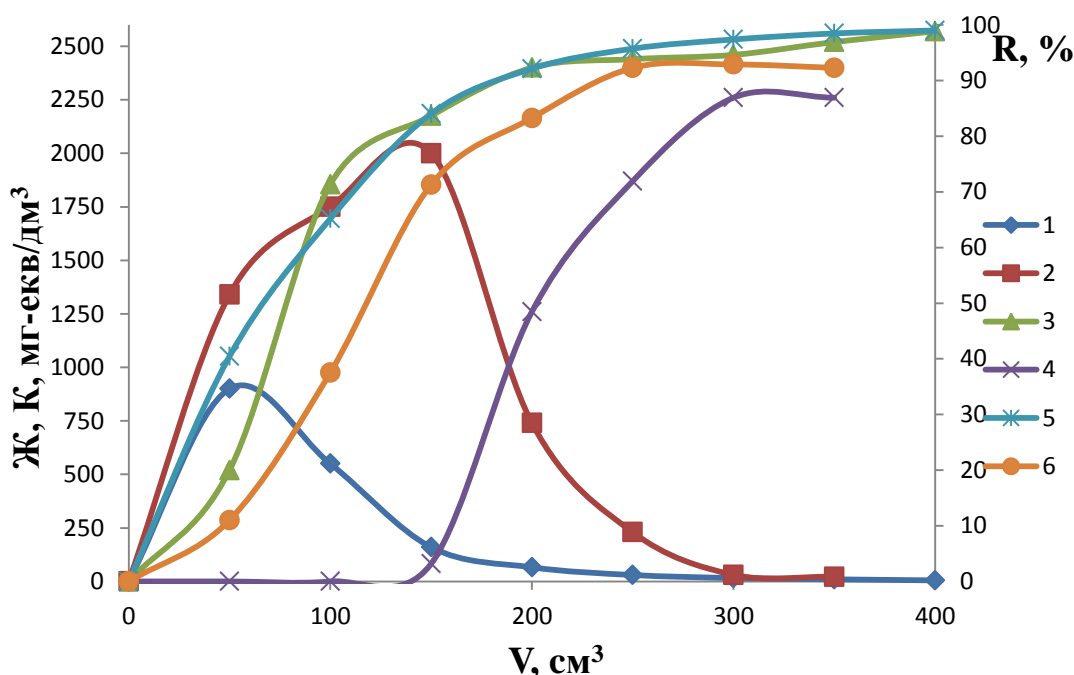


Рисунок 4.14 – Вихідні криві десорбції іонів Ж (1; 2) та залежність кислотності (3; 4), ступеня десорбції іонів жорсткості (5; 6) від пропущеного об'єму 10 %-го розчину HCl послідовно через катіоніти КУ–2–8 (1; 3; 5) та DOWEX MAC–3 (2; 4; 6) в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -формі при об'ємі іонітів 50 см³

Ефективної регенерації сильнокислотного катіоніту досягнуто за рахунок значного надлишку кислоти. При цьому надлишок кислоти в розчині в подальшому забезпечував десорбцію іонів жорсткості із слабокислотного катіоніту, який навіть в слабокислотному середовищі переходить в асоційовану форму і легко десорбує катіони металів [441]. Такий спосіб регенерації катіонітів забезпечує

значне зниження витрат кислоти при застосуванні двохступеневого катіонування води при її пом'якшенні та знесоленні.

Слід відмітити, що при опрісненні води з високим вмістом сульфатів при попередньому пом'якшенні води на катіоніті та знесоленні на зворотньоосмотичному фільтрі використовувати концентрат для регенерації катіоніту, як це описано у роботі [437] недоцільно.

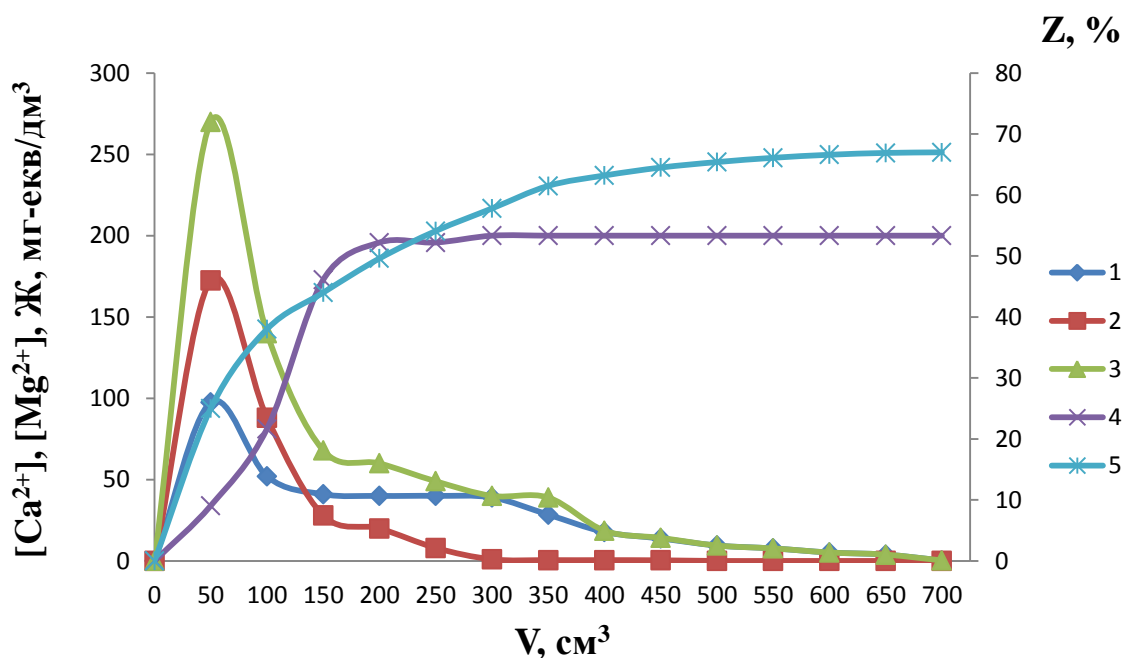


Рисунок 4.15 - Залежність вихідної концентрації іонів кальцію (1), магнію (2), жорсткості (3), ступеня десорбції іонів жорсткості (4) та сульфат-іонів (5) від пропущеного об'єму концентрату зворотньоосмотичного опріснення води ($C_{\text{NaCl}} = 450 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 200 \text{ мг-екв/дм}^3$) через катіоніт КУ-2-8 у Ca^{2+} -, Mg^{2+} -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Як видно з рис. 4.15, при високому вмісті сульфатів у воді іони кальцію, які десорбуються з іоніту зв'язуються у малорозчинний сульфат кальцію, що супроводжується утворенням осаду в порах іоніту та зниженню ефективності регенерації катіоніту. У даному випадку ступінь регенерації катіоніту не перевищує 67 %, не дивлячись на великий об'єм регенераційного розчину. Більше

того, утворення осаду у порах іоніту призводить з часом до повної втрати ним здатності до іонного обміну.

4.4.2 Застосування високоосновного аніоніту для пом'якшення та знесолення води

Останнім часом з'явилися публікації щодо застосування аніонітів для очищення води від аніонів та катіонів жорсткості [442]. Нами використовувався аніоніт АВ–17–8 для очищення води від сульфатів у присутності іонів жорсткості.

Як видно з рис. 4.16, при використанні аніоніту в основній формі відбувається не лише очищення води від сульфатів та хлоридів, але і суттєве пом'якшення води. На початку процесу ступінь пом'якшення води складає 97 – 99 % (рис. 4.17).

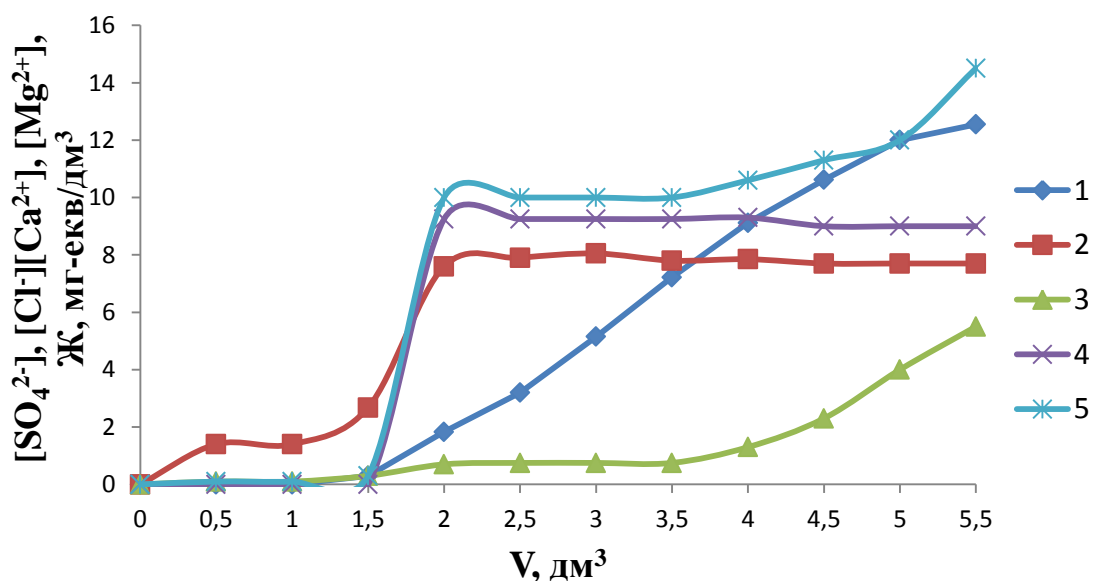


Рисунок 4.16 – Залежність вихідної концентрації сульфатів (1), хлоридів (2), іонів кальцію (3), магнію (4) та жорсткості (5) модельного розчину ($\text{Ж} = 14,3$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 16,0$ мг-екв/дм³, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5$ мг-екв/дм³, $[\text{Mg}^{2+}] = 8,8$ мг-екв/дм³, $[\text{SO}_4^{2-}] = 640$ мг-екв/дм³, $[\text{Cl}^-] = 272$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,85$) від пропущеного об'єму розчину через аніоніт АВ–17–8 в основній формі ($V_i = 30$ см³)
($\text{ПОДЕ}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1275$ мг-екв/дм³, $\text{ПОДЕ}_{\text{Cl}^-} = 136$ мг-екв/дм³)

Це пов'язано із значним підлуженням води при обміні гідроксид-аніонів на сульфати і хлориди. Тобто у розчин переходить кількість OH^- -аніонів, еквівалентна кількості сорбованих сульфатів та хлоридів.

Ефективність вилучення сульфатів у даному процесі значно вища за ефективність вилучення хлоридів ($\text{ПОДС}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1275 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}_{\text{Cl}^-} = 136 \text{ мг-екв/дм}^3$), що обумовлене вищою селективністю аніоніту за двозарядними аніонами у порівнянні з однозарядними.

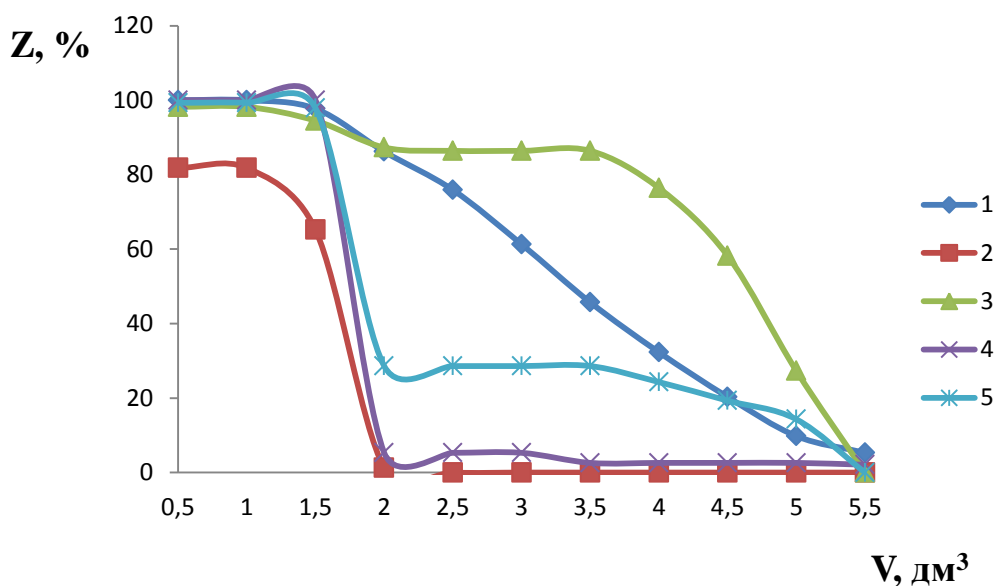


Рисунок 4.17 – Залежність ступеня очищення води від іонів (Z , %) SO_4^{2-} (1); Cl^- (2); Ca^{2+} (3); Mg^{2+} (4); $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ (5) від пропущеного об'єму модельного розчину ($J = 14,3 \text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 16,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Mg}^{2+}] = 8,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 640 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 272 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH}=7,85$) через аніоніт АВ – 17 – 8 в основній формі ($V_i = 30 \text{ см}^3$)

При використанні аніоніту в карбонатній формі ефективність пом'якшення води знижується (рис. 4.18), хоча ефективність вилучення іонів кальцію зростає внаслідок кращого осадження карбонату кальцію. Ефективність сорбції хлоридів та сульфатів у даному випадку також зростає.

Краще пом'якшення розчину при використанні аніоніту в основній формі обумовлене тим, що у даному випадку pH середовища зростає більшою мірою (рис. 4.19), ніж при використанні аніоніту в карбонатній формі.

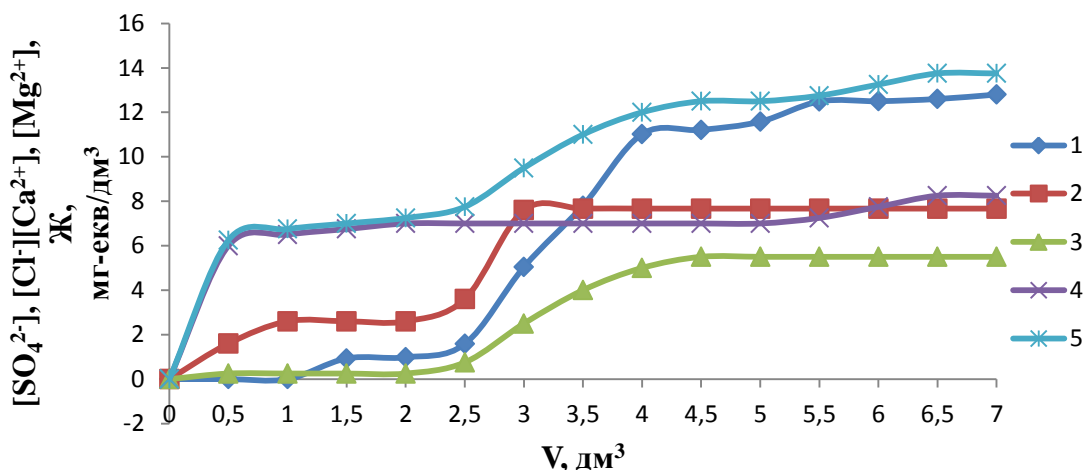


Рисунок 4.18 – Залежність вихідної концентрації сульфатів (1), хлоридів (2), іонів кальцію (3), магнію (4) та жорсткості (5) модельного розчину ($\text{Ж} = 14,3$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 16,0$ мг-екв/дм³, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5$ мг-екв/дм³, $[\text{Mg}^{2+}] = 8,8$ мг-екв/дм³, $[\text{SO}_4^{2-}] = 640$ мг-екв/дм³, $[\text{Cl}^-] = 272$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,85$) від пропущеного об'єму через аніоніт АВ – 17 – 8 у CO_3^{2-} формі ($V_i = 30$ см³) ($\text{ПОД}\epsilon_{\text{SO}_4^{2-}} = 1319$ мг-екв/дм³, $\text{ПОД}\epsilon_{\text{Cl}^-} = 417$ мг-екв/дм³).

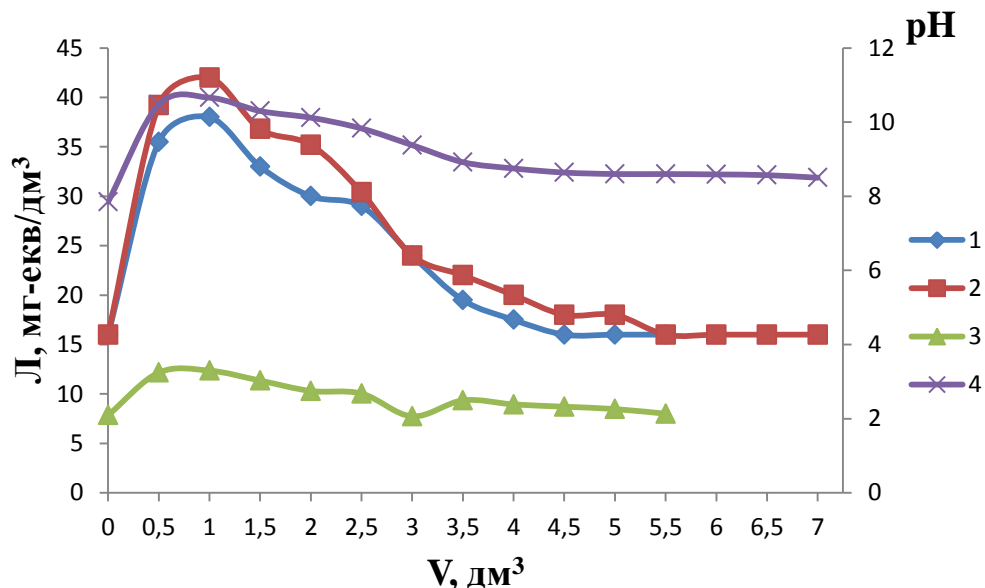


Рисунок 4.19 – Залежність лужності (1; 2) та реакції середовища (рН) (3; 4) у модельному розчині ($\text{Ж} = 14,3$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 16,0$ мг-екв/дм³, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5$ мг-екв/дм³, $[\text{Mg}^{2+}] = 8,8$ мг-екв/дм³, $[\text{SO}_4^{2-}] = 640$ мг-екв/дм³, $[\text{Cl}^-] = 272$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,85$) від пропущеного об'єму через аніоніт АВ – 17 – 8 ($V_i = 30$ см³) в OH^- (1; 3) у CO_2^{2-} (3; 4) формі

Недоліком процесу є те, що підлучення розчинів відбувається нерівномірно, що не забезпечує повною мірою використання утвореного лугу для пом'якшення води. Очевидно, покращити ситуацію можливо при змішуванні перших і наступних проб обробленої води.

Слід відмітити, що при використанні аніоніту в хлоридній формі можна досягти ефективного вилучення сульфатів із води (Рисунок 4.20). При цьому замість суміші аніонів – хлоридів та сульфатів у воді залишаються лише хлориди, але концентрація останніх зростає в кількості, еквівалентній до кількості вилучених сульфатів.

Процеси регенерації аніонітів у сульфатній формі описані у роботах [442, 443] при використанні розчинів лугу, соди або хлористого натрію. У роботах запропоновано методи переробки відпрацьованих регенераційних розчинів. У випадку застосування хлористого натрію регенераційний розчин переробляють з отриманням гіпсу та розчину хлориду натрію, придатного для повторної регенерації іоніту.

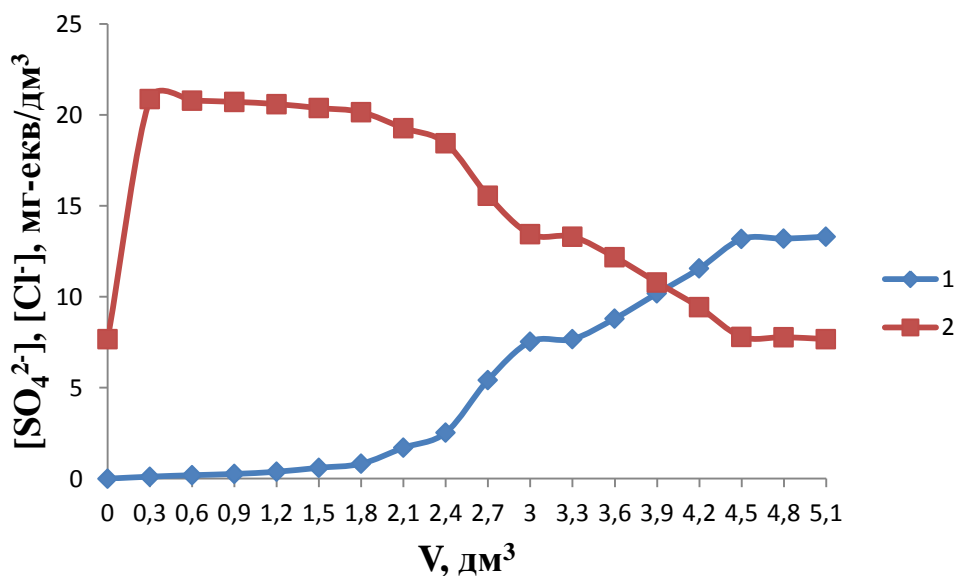


Рисунок 4.20 – Залежність концентрації сульфатів (1) та хлоридів (2) від об'єму пропущеного модельного розчину ($\text{Ж} = 14,3 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 16,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 640 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 272 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH}=7,85$) через аніоніт АВ–17–8 у Cl^- -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) ($\text{ПОДС}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1946 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Нами також розглянуто варіант використання концентратів, що утворюються як відходи при зворотньоосмотичному опрісненні води, з якої при попередній підготовці на аніоніті виділили сульфати. Результати наведено на рис. 4.21.

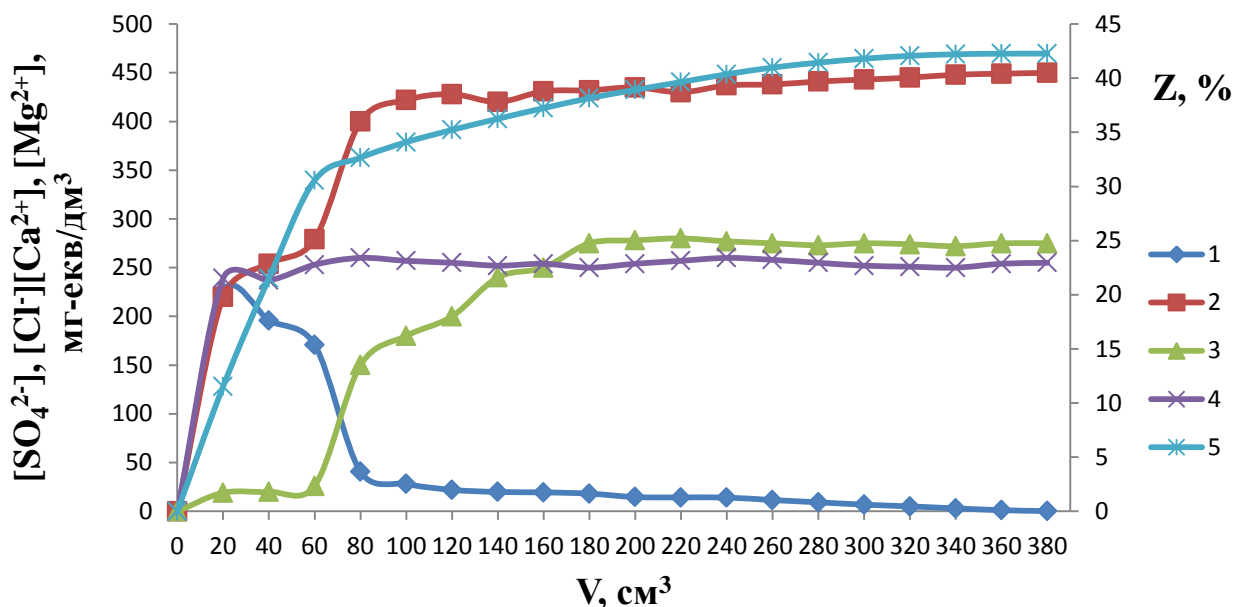


Рисунок 4.21 – Залежність вихідної концентрації сульфатів (1), хлоридів (2), кальцію (3), магнію (4) та ступеня десорбції сульфатів (Z) (5) від пропущеного об'єму регенераційного розчину (концентрату) ($J = 530$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 275$ мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}] = 255$ мг-екв/дм³, $[Cl^-] = 450$ мг-екв/дм³) через аніоніт АВ-17-8 у SO_4^{2-} -формі ($ПОДС_{SO_4^{2-}} = 1946$ мг-екв/дм³), ($V_i = 30$ см³)

Як видно з рисунку, не дивлячись на значну концентрацію хлоридів у розчині, ефективність регенерації, якщо судити за концентрацією сульфатів, була незначною. Пов'язано це з наявністю у розчині іонів кальцію в концентрації 275 мг-екв/дм³. При цьому сульфати, що вимиваються з іоніту, утворюють осад сульфату кальцію, які закривають пори іоніту і різко погіршують процеси іонного обміну. Про утворення гіпсу можна судити зі зниження концентрації кальцію у початковий період регенерації. Їх концентрація могла знизитися лише за рахунок зв'язування з сульфатами у малорозчинний гіпс. Очевидно, що даний

розчин не підходить для регенерації іоніту в сульфатній формі. Кращим є варіант з використанням розчинів лугу, соди або хлориду натрію.

4.5 Оцінка ефективності нових інгібіторів корозії та осадковідкладень для водоциркуляційних систем

Проблеми стабілізаційної обробки води для систем охолодження в енергетиці та промисловості є досить актуальною. З підвищенням якості водопідготовки знижуються обсяги води, які скидаються при продувці систем та призводять до забруднення природних водоймищ. Крім того, при зменшенні обсягів води, що скидається на продувку, зменшується забір природної води. З успішним вирішенням проблем стабілізаційної обробки води вирішується завдання переходу до замкнутих систем охолодження, захисту трубопроводів від корозії, ресурсозбереження і раціонального використання води, захисту природних водоймищ від техногенної дії.

Інгібітори, які застосовуються в водооборотних системах охолодження, повинні не тільки істотно знижувати швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання, а й забезпечувати захист металів від корозії [3, 431].

Як робочі розчини були використані водопровідна вода, артезіанська вода і модельний розчин МР, близький за складом до води річки Інгул.

Як інгібітори накипоутворення використовували нітрілтриметилфосфонову кислоту (НТМФК) і оксиетилендифосфонову кислоту (ОЕДФК), диметиленсульфосфінат натрію (ДМСФН), метилендисульфонат натрію (МДСН) і суміші сірчаної кислоти з ОЕДФК і МДСН. Концентрації інгібіторів становили 0,5 – 50 мг/дм³.

Відомо, що висока ефективність фосфонових кислот забезпечується за рахунок утворення хелатних структур [433]. В роботі були проведені дослідження із синтезу нових реагентів, таких як: диметиленсульфосфінат натрію

(ДМСФН), метилendisульфонат натрію (МДСН), що здатні утворювати хелатні структури як ОЕДФК.

Синтез ДМСФН проводили з використанням натрієвої солі диметилорфосфінової кислоти і сульфату натрію ($t = 70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$). У результаті взаємодії вихідних реагентів утворюється водний розчин натрієвої солі диметиленсульфофосфінової кислоти (ДМСФН).

У процесі синтезу МДСН використовували бісульфіт натрію і параформ у співвідношенні 2:1, що забезпечує утворення продукту конденсації метилendisульфонату натрію при температурі $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отримані продукти здатні утворювати стійкі комплекси з іонами жорсткості й тому є ефективними інгібіторами накипоутворення. Крім того, вони утворюють міцні комплексні сполуки з металами, стабілізують пасиваційну плівку і тому є ефективними інгібіторами корозії металів, особливо в присутності іонів цинку.

Як видно з таблиці 4.13, ефективними є інгібітори накипоутворення НТМФК і ОЕДФК, у яких максимальний стабілізаційний ефект (СЕ) становить 69,9 % і 86,7 %, відповідно.

Таблиця 4.13 - Залежність стабілізаційного ефекту (СЕ) і протинакипного ефекту (ПЕ) від дози різних реагентів у водопровідній воді ($t = 5\text{ год.}$, $T = 90\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Реагент	Доза реагенту, мг/дм ³	Жорсткість води, мг-екв/дм ³		СЕ, %	ПЕ, %
		Ж _п	Ж _{зал}		
1	2	3	4	5	6
НТМФК	0,0	3,9	2,24	-	-
	0,5		2,7	26,5	68,7
	1		2,8	33,7	71,8
	2		3,3	62,7	84,1
	5		3,4	69,9	87,2
ОЕДФК	0,0	3,7	2,22	-	-
	0,5		2,4	24,1	65,9
	1		2,9	51,8	78,4
	2		3,3	73,5	88,1
	5		3,5	86,7	94,1

Продовження таблиці 4.13

1	2	3	4	5	6
МДСН	0,0	4,0	2,25	-	-
	0,5		2,8	27,7	70,0
	1		3,1	45,8	77,5
	2		3,5	69,9	87,5
	5		3,8	87,9	95
ДМСФН	0,0	4,1	2,26	-	-
	0,5		2,9	34,7	70,7
	1		3,2	51,1	78,0
	2		3,9	89,1	95,1
	5		4,0	94,6	97,6

Синтезовані інгібітори МДСН і ДМСФН не поступаються фосфоновій кислоті за ефективністю. Стабілізаційний ефект МДСН досягає 87,9 %, а ДМСФН - 94,6 %, що вище, ніж у випадку з ОЕДФК. Ще однією позитивною якістю МДСН є те, що собівартість даного інгібітору у десятки разів нижча, у порівнянні з відомими стабілізаторами накипоутворення.

Високу ефективність стабілізації артезіанської води до осадоутворень забезпечували розроблені інгібітори при 40°C в умовах часткового випаровування води. Коефіцієнт упарювання (K_y) становив 1,6 (рис. 4.22).

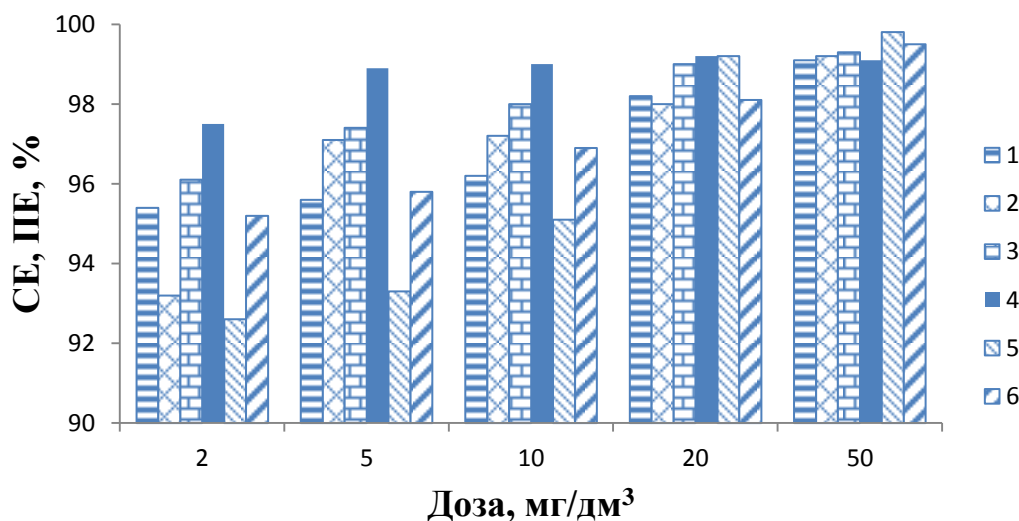


Рисунок 4. 22 – Залежність стабілізаційного (1; 3; 5) і протинакипного (2; 4; 6) ефектів від концентрації інгібіторів ОЕДФК (1; 2), ДМСФН (3; 4), МДСН (5; 6) в артезіанській воді при 40 °C ($K_y = 1,6$)

У даному випадку навіть при концентрації інгібітору 2 мг/дм³ стабілізаційний ефект для ОЕДФК досягав 95 %, для ДМСФН – 96 % і перевищував 92 % для МДСН. Зі збільшенням витрати інгібіторів стабілізаційні ефекти досягали 99 – 100 % для розглянутих інгібіторів. У разі використання даних інгібіторів відзначено також високі значення протинакипного ефекту, який, як правило, вище СЕ. Слід зазначити, що при коефіцієнті упарювання 1,6 жорсткість у стабілізованих розчинах після випаровування досягала 12 мг-екв/дм³.

Кращі з отриманих стабілізаторів накипоутворення були оцінені як інгібітори корозії металів (табл. 4.14).

Таблиця 4.14 - Вплив інгібіторів на швидкість корозії сталі 20 у водопровідній воді в статичних (І) і динамічних (ІІ) умовах

Доза Zn ²⁺ , мг/дм ³	Доза ре- агенту, мг/дм ³	Середнє значення поляризаційного опо- ру, R _p сер, кОм		Коефіцієнт зниження шви- дкості корозії, j		Ступінь захис- ту від корозії, Z, %	
		I	II	I	II	I	II
ОЕДФК							
0	0	0,830	0,160	—	—	—	—
0	1	1,140	1,420	1,37	8,88	27,00	88,74
	5	1,270	1,570	1,53	9,81	34,61	89,81
2	1	1,020	1,630	1,23	10,19	18,73	90,21
	5	1,035	1,720	1,25	10,75	20,01	90,73
ДМСФН							
0	0	0,830	0,160	—	—	—	—
0	2	1,330	1,430	1,60	8,93	37,53	88,8
	5	0,715	1,215	—	7,59	—	86,82
2	2	1,057	1,550	1,27	9,68	21,32	89,72
	5	1,020	1,630	1,23	10,19	18,73	90,21
МДСН							
0	0	0,315	0,124	—	—	—	—
	1	0,399	0,619	1,27	4,99	21,07	79,96
	5	0,443	1,09	1,41	8,79	28,88	88,62
1	1	0,422	0,675	1,34	1,41	25,37	81,63
	5	0,534	0,858	1,70	6,92	41,00	85,55
2	1	0,491	0,773	1,56	6,23	35,86	83,96
	5	0,534	1,502	1,70	12,11	41,00	91,74

Як видно з табл. 4.14, ДМСФН, який є високоефективним інгібітором накипоутворення, забезпечує ефективність захисту від корозії на рівні ОЕДФК. При використанні його в концентраціях 2 – 5 мг/дм³ забезпечується високий ступінь захисту від корозії в динамічних умовах. Це характерно для всіх інгібіторів даного типу, які сприяють утворенню пасиваційної кисневої плівки. Тому інгібітори працюють краще у середовищі, яке аерується. Пасиваційна плівка більш стабільна у присутності катіонів d-металів [432]. У даному випадку відмічено зростання захисного ефекту в присутності іонів цинку.

Часто для вододефіцитних промислових регіонів у системах охолодження використовують високомінералізовані води з високою жорсткістю, карбонатний індекс яких перевищує 70 (мг-екв/дм³)². Результати щодо стабілізаційної обробки модельного розчину (МР) наведені у табл. 4.15 і на рис. 4.23.

Таблиця 4.15 - Залежність СЕ і ПЕ від концентрації реагентів у модельному розчині (t = 5 год., T = 90–100 °С)

Реагент	Доза реагенту, мг/дм ³	Кінцева жорсткість води, Ж _к , мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
МДСН	0	11,4	-	-
	0,5	11,6	2,9	63,7
	1	12,0	8,8	65,9
	2	12,2	11,8	67,0
	5	13,4	29,4	73,6
ОЕДФК	0	11,4	-	-
	1	11,6	2,9	63,7
	2	11,8	5,9	64,8
	5	13,0	23,5	71,4
	10	14,0	38,2	76,9

З таблиці видно, що обробка таких вод стабілізаторами не дає суттєвих результатів щодо підвищення стабільності розчину. Без спеціальної обробки такі води не придатні для використання у системах охолодження. Тому була розроблена композиція щодо стабілізаційної обробки води з високою жорсткістю

і лужністю. У даному випадку це використання композиції сірчаної кислоти та інгібітора накипоутворення.

Як видно з рис. 4.23, при використанні суміші сірчаної кислоти та інгібіторів накипоутворення при 80–100 °С досягнуто дуже високі значення стабілізаційного ефекту для розчину з жорсткістю 16,8 мг-екв/дм³ при вмісті кальцію 12 мг-екв/дм³. При витраті сірчаної кислоти 6 мг-екв/дм³ СЕ перевищував 80 % при дозі інгібітору 2 мг/дм³. При витраті кислоти 8 мг-екв/дм³ при тій самій дозі інгібіторів СЕ досягав 100 %. У даному випадку, як і у всіх попередніх, МДСН забезпечував стабілізаційний ефект на рівні ОЕДФК.

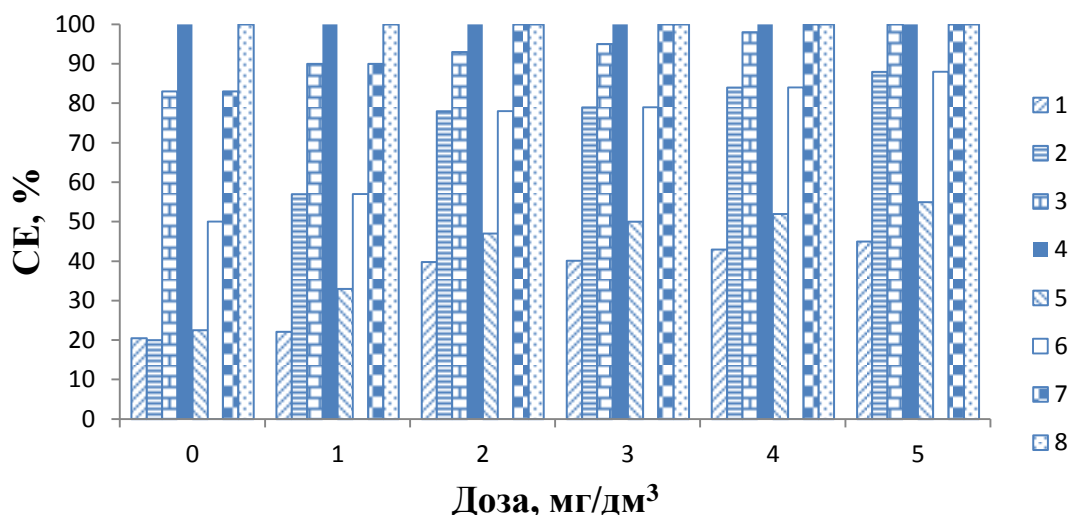


Рисунок 4.23 – Залежність СЕ від концентрації МДСН (1; 2; 3; 4) і ОЕДФК (5; 6; 7; 8) у модельному розчині ($J = 90$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-) = 105$ мг-екв/дм³, $C(SO_4^{2-}) = 5$ мг-екв/дм³, $C(Na^+) = 15$ мг-екв/дм³, $pH = 7,5$) при витраті H_2SO_4 , мг-екв/дм³: 2 (1; 5); 4 (2; 6); 6 (3; 7); 8 (4; 8) при температурі 90–100 °С

З наведених результатів видно, що застосування інгібіторів накопоутворення та корозії дозволяє суттєво підвищити стабільність води у водоциркуляційних системах охолодження, що призводить до зменшення скиду на продувку систем з 8 – 30 % до 1 - 2 % від об'єму системи. При цьому буде змешено не

лише об'єми стічних вод, але і суттєво знижено забір природних вод для підживлення водоциркуляційних систем.

4.6 Перспективні технологічні схеми для кондиціювання води для забезпечення раціонального використання водних ресурсів

Розроблені нові коагулянти для освітлення та знебарвлення води можуть бути використані у традиційних технологіях підготовки питної води та пом'якшення вод для промислового використання. Розроблені інгібітори накипоутворення можуть бути використані у промисловості, енергетиці, комунальних господарствах у водоциркуляційних системах тепlopостачання та охолодження.

Для підготовки води з підвищеною мінералізацією та лужністю, доцільно використовувати технологію, представлену на принциповій технологічній схемі (рис. 4.24).

У даному випадку вода проходить стадію попередньої підготовки за класичною схемою. Спочатку вода обробляється коагулянтном, потім перед камерою пластівцеутворення (6) – флокулянтном. Осад відстоюється у відстійнику і після механічних фільтрів освітлена вода подається на нанофільтраційну установку. На нановільтраційній установці вода очищується від сульфатів та іонів жорсткості. Ступінь очищення $\sim 98\%$. Хлориди практично повністю проходять через мембрану. Але при цьому їхня концентрація досягає $100 - 150 \text{ мг/дм}^3$, що є цілком допустимо для питної води. За таких умов проблеми при переробці концентрату відсутні.

Відбір перміату може бути на рівні $85 - 90\%$. Об'єм концентрату складає $10 - 15\%$, що цілком достатньо для промивання механічних фільтрів. Промивні води (концентрат) збираються у резервуари 9. Потім їх подають до просвітлювача із завислим шаром осаду разом з вапном та коагулянтном. При такій обробці з води висаджуються іони жорсткості та сульфати, як це описано у підрозділі 4.3.

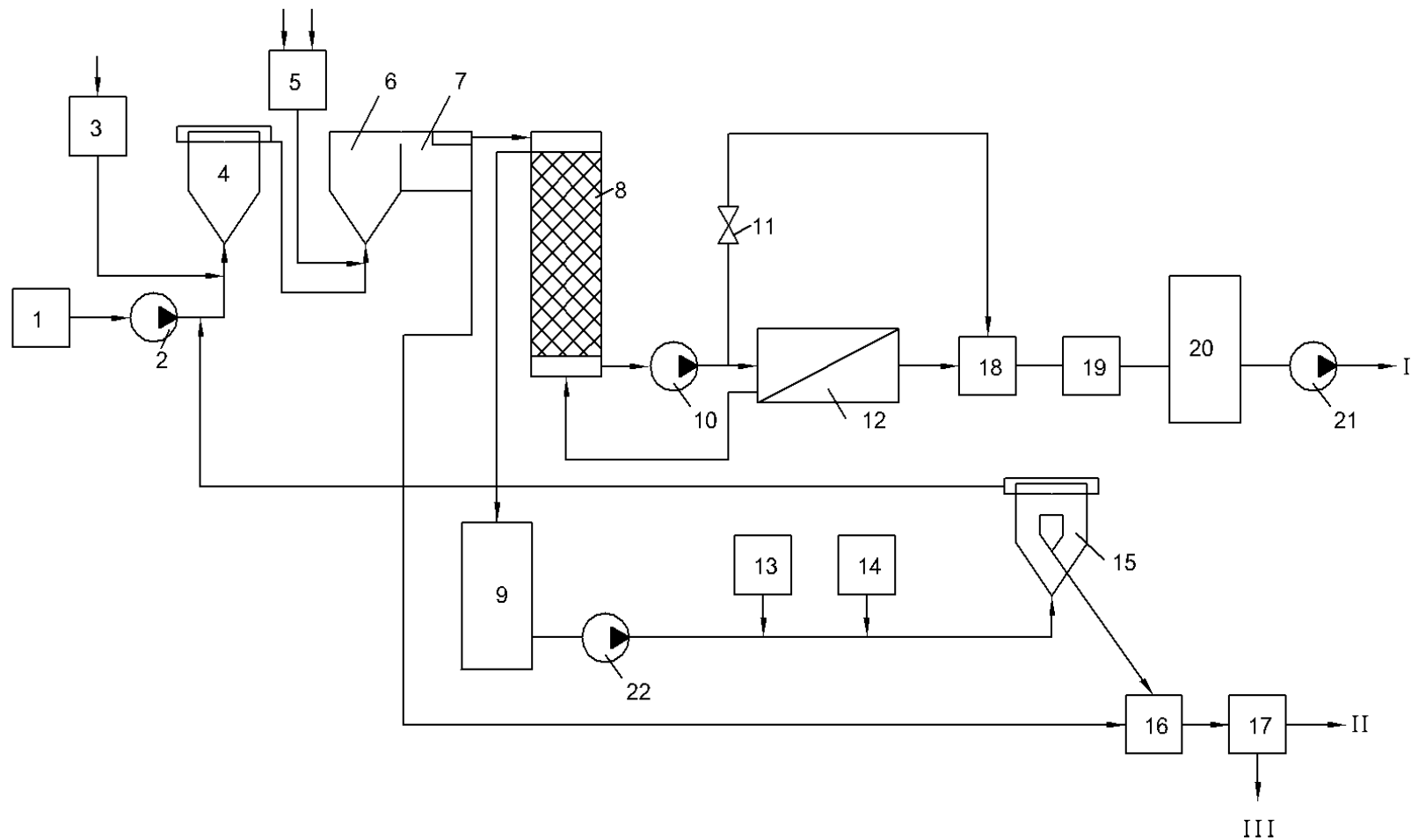


Рисунок 4.24 - Принципова технологічна схема підготовки питної води з джерел водопостачання з підвищеною мінералізацією: 1 – водозабірні споруди; 2, 10, 21, 22 – насоси; 3 – витратний бак вапна, 4 - змішувач; 5 – витратний бак флокулянту; 6 – камера пластівцеутворення, 7 – відстійник, 8 – механічні фільтри, 9 – резервуар, 11 – вентиль, 12 – нанофільтраційна установка, 13 – витратний бак вапна, 14 – витратний бак коагулянту, 15 – просвітлювач із завислим шаром осаду, 16 – шламосховище, 17 – фільтр-прес, 18 – мінералізатор, 19 – камера знезараження води, 20 – резервуар чистої води, I – подача води до споживача, II – осад на переробку, III – фільтрат у каналізацію

Після освітлення оброблені концентрати, очищені на 80 – 90 % від сульфатів та іонів жорсткості поступають у голову технологічної лінії. Осади, що виділяються у відстійнику 7 та просвітлювачі 15 надходять до шламосховища (16) та зневоднюються на фільтр-пресі (17). Осади направляються на переробку на виробництво будівельних матеріалів. Оскільки вони нетоксичні, то їх можна направляти на звалища для захоронення.

Перміат після нанофільтраційної установки за необхідністю змішується з частиною освітленої води для досягнення необхідних мінімальних показників з жорсткості та мінералізації, проходить знезараження і з резервуару питної води подається до споживача. Дана технологія дає можливість отримувати питну воду найвищої якості.

Для підготовки технічної води можна застосовувати схему з реагентним знесоленням та пом'якшенням води (рис. 4.25).

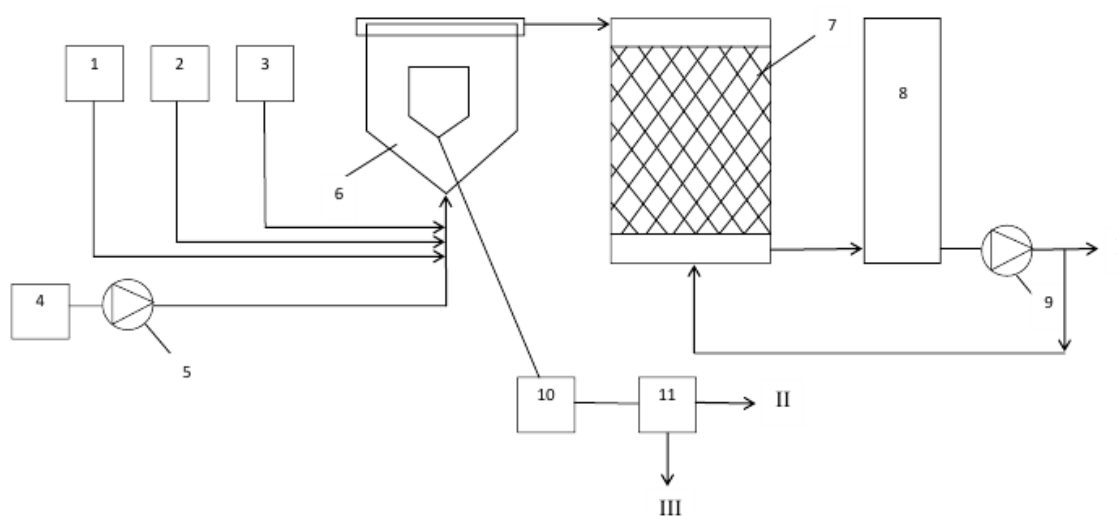


Рисунок 4.25 – Принципова технологічна схема пом'якшення та очищення води від сульфатів:

1 – витратний бак вапна; 2 – витратний бак алюмінату натрію, 3 – витратний бак магнезиту, 4 – водозабір, 5, 9 – насоси, 6 – просвітлювач із завислим шаром осаду, 7 – механічні фільтри, 8 – резервуар чистої води, 10 – шламосховище, 11 – фільтр-прес, I – подача води до споживача, II – осад на переробку, III – фільтрат у каналізацію

За таких умов при обробці води вапном, гідроксоалюмінатом натрію та магнезитом можна отримати пом'якшену воду, очищену від сульфатів.

За представленою схемою воду у просвітлювачі із завислим шаром осаду обробляють вапном, гідроксоалюмінатом натрію та магнезитом. Осад, який утворюється, направляється на переробку або захоронення, а відстояна вода – на механічні фільтри. Освітлена вода збирається в резервуарі чистої води. Залишкова жорсткість води коливається у межах $0,5 \div 1,5$ мг-екв/дм³, залишковий вміст сульфатів – $48 \div 200$ мг/дм³.

Висновки до розділу 4

1. Визначено умови отримання коагулянтів із шламу Миколаївського глиноземного заводу і природного коагулянту *Moringa oleifera* та визначено ефективність отриманих коагулянтів при освітленні, знебарвленні, знезараженні модельних розчинів та природних вод.

2. Вивчено процеси реагентного пом'якшення вод з підвищеним рівнем жорсткості та мінералізації при вапнуванні води з використанням допоміжних реагентів. Показано, що при застосуванні алюмінату натрію, магнезиту та інших реагентів можна підвищити ефективність пом'якшення води та забезпечити її надійне очищення від сульфатів.

3. Показано, що при використанні сильно- та слабокислотних катіонітів, їх сумішей можна забезпечити глибоке пом'якшення води, а при використанні аніонітів в основній та карбонатній формі можна досягти пом'якшення води та її очищення від сульфатів і хлоридів.

4. Розроблено нові методи синтезу сульфонатних та сульфонатнофосфінатних інгібіторів накипоутворення, визначено їх ефективність при стабілізаційній обробці води.

5. Запропоновано нові маловідходні технологічні схеми пом'якшення та знесолення води.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ЗАХИСТУ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ НА ПРИКЛАДІ ВОДНОГО БАСЕЙНУ МИКОЛАЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Відомо, що токсичність водного середовища формується за рахунок надходження шкідливих речовин техногенного походження, накопичення значних їх кількостей та порушення під їх впливом природних геохімічних циклів кругообігу речовин.

Серед найбільш поширених високотоксичних речовин у прісних водоймах одне з провідних місць займають важкі метали. Характерною особливістю їх іонів є те, що вони не руйнуються у природних умовах, а лише змінюють форму знаходження, поступово накопичуючись у різних компонентах екосистеми. У зв'язку з цим важливим є визначення рівня концентрацій іонів важких металів у водних екосистемах та створення технологій очищення стічних вод від іонів важких металів, що запобігають їх накопиченню в поверхневих водоймах.

5.1 Оцінка впливу важких металів на водні об'єкти Миколаївської області

5.1.1 Визначення вмісту важких металів у водах Бузького лиману

Найбільший вплив джерел техногенного забруднення серед водойм Миколаївської області відчуває Бузький лиман – слабо засолена затока Чорного моря довжиною приблизно 65 км і шириною від 4 до 7 км, в яку впадають найбільші річки області – Південний Буг та Інгул. Безпосередньо на березі лиману розташовані кораблебудівні та кораблеремонтувальні підприємства, інші промислові установи. Сюди ж скидаються стічні води міста і підприємств, які знаходяться вздовж узбережжя [444]. Основними забруднювачами Бузького лиману є: Державна акціонерна холдингова компанія

«Чорноморський кораблебудівний завод» (ДАХП «ЧКЗ»), Відкрите акціонерне товариство «Миколаївська теплоелектроцентрально (ВАТ «Миколаївська ТЕЦ»), Державне підприємство науково-виробничий комплекс газотурбобудування «Зоря» – «Машпроект» (ДП НВКГ «Зоря» – «Машпроект»), Публічне акціонерне товариство «Миколаївський суднобудівний завод «Океан» (ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан»), Товариство з обмеженою відповідальністю «Кредо» (ТОВ «Кредо»), Комунальне підприємство «Миколаївводоканал» (КП «Миколаївводоканал»). Основним забруднювачем в області є КП «Миколаївводоканал», 92 – 97 % від загального скиду забруднюючих речовин [45].

Наслідком забруднення великою кількістю різноманітних джерел є виникнення негативної екологічної ситуації, яка склалася відносно водних ресурсів Бузького лиману [445, 446]. Перш за все це пов'язано із замулюванням русла, накопиченням важких металів у донних відкладеннях, із розміщенням побутових відходів на берегах, що призводить до засмічення та забруднення водоймища. Забруднення лиману хімічними речовинами пов'язане зі скидом недостатньо очищених стічних вод від промислових підприємств, неочищеного поверхневого промислового стоку м. Миколаєва [45].

Крім того, Бузький лиман виконує рекреаційну функцію, а, отже, потребує проведення систематичного контролю за вмістом важких металів у воді та у донних відкладеннях як можливих вторинних забруднювачів.

Місця відбору проб зразків води, донних відкладень та гідробіонтів визначали, виходячи з урахування розміщення найпоширеніших джерел забруднення лиману. Всього було вибрано 6 точок відбору проб (рис. 5.1).

Місця відбору проб води у р. Інгулець представлено на рис. 5.2. Відбір проб регламентується вимогами ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Загальні вимоги до відбору проб».

Визначення вмісту металів проводили з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра ААС-115 М1.

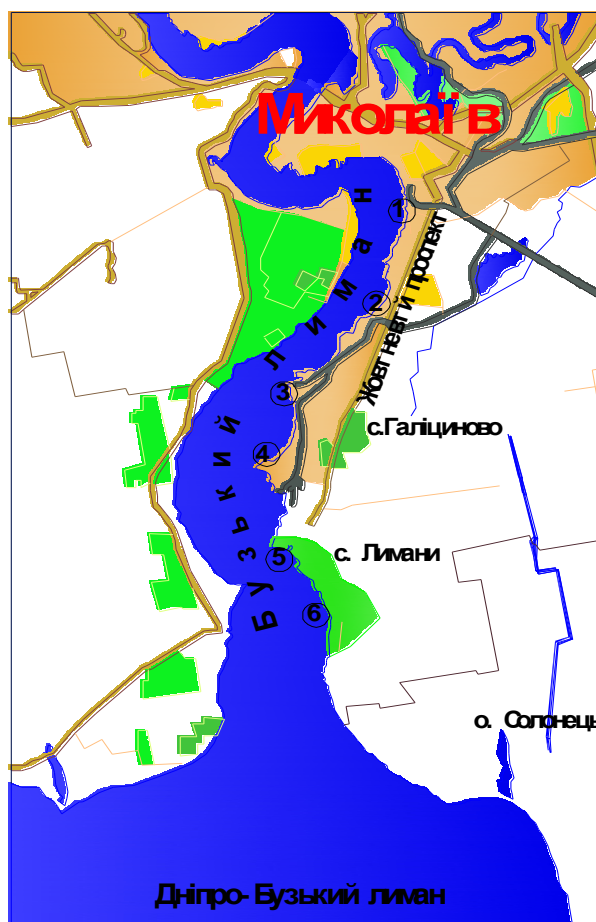


Рисунок 5.1 – Схема розташування точок відбору проб води, донних відкладень, водоростей та риби: 1 - 3,5 км вище скиду теплообмінних вод ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан»; 2 - 0,5 км вище скиду теплообмінних вод ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан»; 3 - село Галіцинове, 8 км нижче міста; 4 - село Галіцинове, 11 км нижче міста; 5 - село Лимани, 4 км нижче ВАТ «Миколаївський Глиноземний Завод»; 6 - село Лимани, 1 км нижче ВАТ «Миколаївський Глиноземний Завод»

Дослідження просторового розповсюдження і ступеня забруднення природних вод Бузького лиману проведено на основі відбору проб фільтрату природної води. Сполуки металів, потрапляючи у водоймище, піддаються трансформації під впливом ряду біотичних і абіотичних чинників, що призводить до різних перерозподілів між компонентами водного середовища. Хімічний склад

природних вод Бузького лиману досить різноманітний. Концентрації важких металів наведені у табл. 5.1.

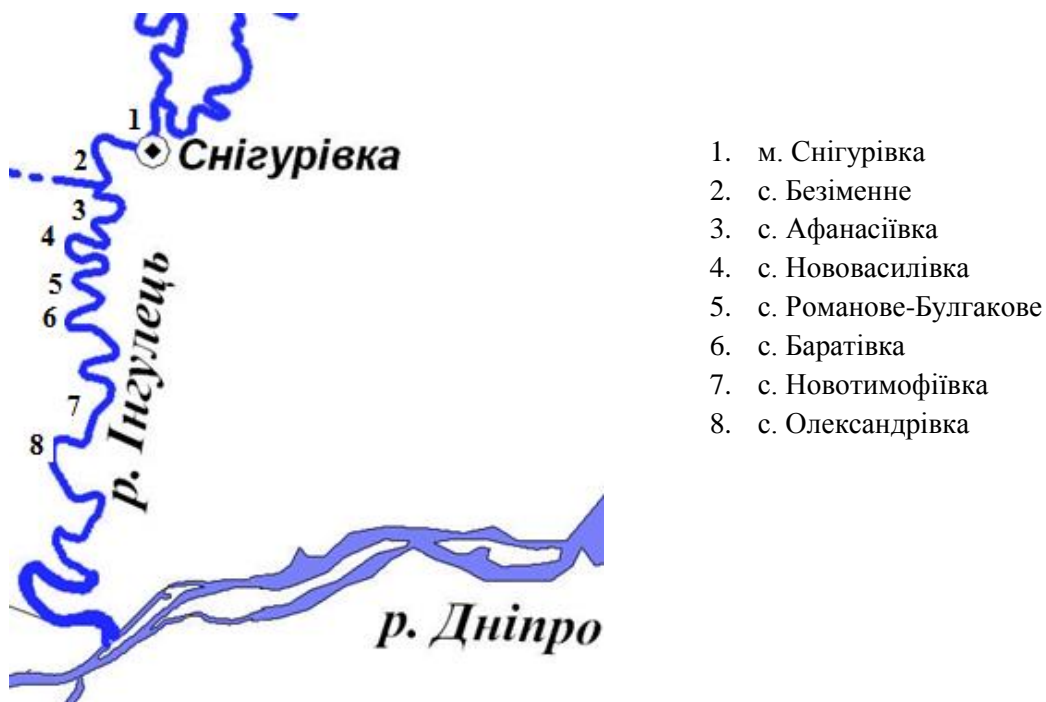


Рисунок 5.2 – Карта-схема району досліджень

Таблиця 5.1 – Вміст важких металів у водах Бузького лиману*, мг/дм³

Точки відбору проб	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
1	0,0087	0,0013	0,1310	0,0369	0,0683	0,0108	0,5181
2	0,0108	0,0089	0,0138	0,0592	0,0288	0,0111	0,2699
3	0,0076	0,0133	0,0656	0,0378	0,0443	0,0105	0,2001
4	0,0059	0,0128	0,0225	0,0397	0,0283	0,0099	0,2188
5	0,0078	-	0,0256	0,0221	0,0131	0,0910	-
6	0,0036	-	0,0154	0,0335	-	0,0089	-

*Примітка: «-» у таблиці означає «величина, менша чутливості апарату»

Про спрямованість процесу обміну важкими металами між донними відкладеннями і поверхневою водою можна судити, перш за все, за співвідношенням концентрацій металів у природних пластах і у водах, що контактують з

донними відкладеннями [447]. Досліджувані метали за характером співвідношення у поверхневій і придонній воді за вмістом водорозчинних форм у донних відкладеннях за ступенем збільшення концентрації можна розділити на дві групи:

- 1) поверхнева вода – природна вода – донні відкладення (Ni, Fe, Mn, Cu);
- 2) поверхнева вода – природна вода – донні відкладення (Pb, Cr, Zn).

Дані розподілу металів у Бузькому лимані показують відмінності механізмів міграції металів у водній товщі і придонних відкладеннях. У першій групі переважають процеси самоочищення за рахунок седиментаційних процесів, а в другій групі – найбільш вірогідний перехід важких металів з донних відкладень у природний шар. Цей перехід може здійснюватися як за рахунок взмучування донних відкладень, так і за рахунок процесів розчинення і десорбції раніше накопичених у донних відкладеннях металів.

Для встановлення відповідності норми вмісту важких металів у природній воді Бузького лиману використовували гігієнічні нормативи для рибогосподарських потреб ГН 2.1.5.1315-03.

Порівняльний аналіз концентрації важких металів суспензій природного шару за точками відбору, свідчить про збагачення Fe, Mn і, меншою мірою, Zn, Ni у місцях аномального забруднення донних відкладень, що свідчить про наявність взаємозв'язку «донні відкладення – природна суспензія».

Провідну роль при формуванні хімічного складу водних систем відіграють донні відкладення, які утворюються при седиментації завислого у воді матеріалу та його взаємодії з водною фазою. Донні відкладення акумулюють речовини, які надходять з водозбірної території, а отже, показують її геохімічні особливості. Осад, який утворюється на дні водоймища, є складною багатокомпонентною системою. При зміні параметрів водоймища донні відкладення можуть стати джерелом вторинного надходження забруднень в товщу води.

При проведенні екологічної оцінки ступеня забруднення донних відкладень хімічними речовинами були використані нормативні документи [446]. Існуючі методи аналізу вмісту хімічних і мікробіологічних забруднювачів засно-

вані на тривалих і дорогих методах, які вимагають наявності спеціальної технічної бази, що складається з комплексу дорогих приладів і реагентів, спеціального устаткування і навченого персоналу, що не завжди можливо здійснити централізовано. Крім того, отримувані в цьому випадку дані, як правило, порівнюють з гранично допустимими нормативами (ГДК і ГДС), які не відображають дійсної небезпеки середовища для живих організмів.

До недавнього часу державні стандарти та санітарно-гігієнічні норми в Україні, відносно гранично допустимих концентрацій (ГДК) хімічних елементів у ґрунтах та донних відкладеннях, були відсутні. Тому ГДК забруднюючих речовин в ґрунті та донних відкладеннях значно відрізняються одне від одного, і при визначенні оцінки екологічного стану навколишнього середовища використовуються критерії, які рекомендуються і прийняті різними відомствами. Таким чином, в Україні відсутня єдина система визначення забруднюючих речовин в навколишньому середовищі.

У даній роботі для розрахунку ГДК донних відкладень використовується ГДК елементів у ґрунтах, які затверджені в Україні (ГДК МОЗ) (табл. В1 додатків). Для невстановлених ГДК МОЗ брали значення за міжнародним стандартом. ГДК прийняті (табл. В2 додатків) на основі аналізу нормативних документів та літературних джерел.

Велика динаміка хімічного складу природних вод визначається процесами «сорбція-десорбція» та трансформацією речовин на межі «вода-донні відкладення». Для об'єктивної оцінки даних процесів необхідно враховувати розповсюдження хімічних речовин в осадах різного типу та встановити закономірності елементів розподілу [447].

Важливу роль у формуванні складу донних відкладень Бузького лиману відіграють р. Південний Буг та його ліва притока р. Інгул, які впадають в нього. Динамічність складу донних відкладень лиману пов'язана з кліматичними умовами (порами року, рН води, температурним режим), із вмістом речовин у товщі води, з промисловими стоками підприємств, з характеристиками поверхне-

вих та підземних джерел, які впливають на гідрохімічний склад Бузького лиману.

Осад представлений зелено-сірим намулом з дрібно- та крупно алевритовими, середньо- та погано сортованими детрито-ракушняковими мулами. Хімічний склад донних відкладень Бузького лиману варіює в широких межах.

Наглядно ступінь забруднення лиману важкими металами можна побачити на рис. 5.3.

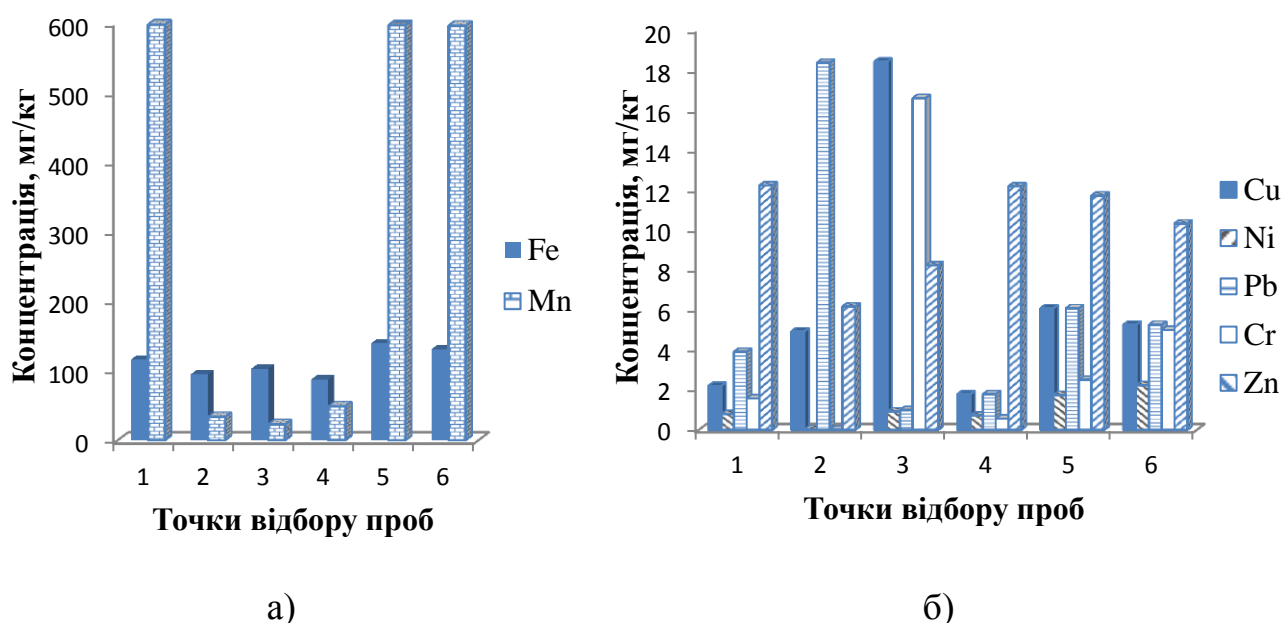


Рисунок 5.3 – Вміст важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману:

а). залізо, марганець; б). мідь, нікель, свинець, хром, цинк

Концентрація заліза за всіма точками пробовідбору знаходиться майже на одному, досить високому рівні, проте, не перевищує значення ГДК.

Як видно з рис. 5.3, найбільше накопичення іонів міді спостерігається в точці № 3 (Село Галіциново, 8 км нижче міста), яка знаходиться нижче ПАО «Миколаївський суднобудівний завод «Океан» та Миколаївського морського порту. 90 – 98 % цього металу знаходяться у фіксованій формі, але із збіль-

шенням валового вмісту міді у донних відкладеннях відмічається зменшення вмісту рухливих форм.

Концентрація нікелю за всією досліджуваною територією Бузького лиману знаходиться в межах ГДК. Проте, спостерігається тенденція до збільшення концентрації даного металу від точки пробовідбору №1 до точки №6.

Концентрація іонів свинцю у донних відкладеннях Бузького лиману знаходиться в межах норми. Проте, в точці № 2, за ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан», спостерігається різке збільшення концентрації, що свідчить про можливе джерело надходження даного металу. Також підвищення концентрації хрому спостерігається лише у районі ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан». При незначних валових концентраціях даного металу в точці № 2, чутливість прибору не дозволила визначити вміст даного металу в цьому місці.

Забруднення лиману цинком відбувається за всією територією відбору проб. Концентрація даного металу досить висока, проте, не перевищує значення ГДК.

У цілому стан донних відкладень Бузького лиману оцінюється як «слабо забруднений». Проте, проаналізувавши літературні джерела і попередні дослідження, можна сказати, що встановлені концентрації досить незначні тільки в береговій зоні водоймища (10 м від берега). Оскільки основними скидами є глибоководні, то і значне забруднення відбувається на віддалених від берега територіях [446, 448].

Загальну картину забруднення донних відкладень Бузького лиману важкими металами можна побачити на рис. 5.4.

У даний час донні відкладення Бузького лиману відіграють роль акумулятора продуктів техногенної діяльності. Якщо співставити концентрації важких металів у воді та в донних відкладеннях, то добре видно, що хімічна активність і кількість металів активно переходить у донні відкладення.

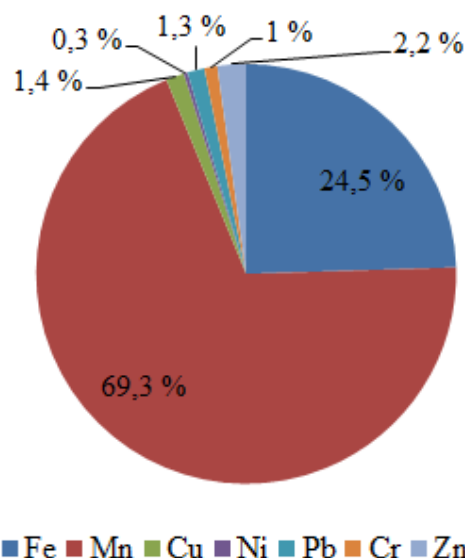


Рисунок 5.4 – Вміст важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману

У результаті проведених даних можна побудувати ряд зростання концентрації важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за точками відбору: $Ni < Cr < Pb < Cu < Zn < Fe < Mn$.

Вищі водні рослини (ВВР) відіграють важливу роль в біотичному балансі та процесах формування якості води. Визначальна функція – акумуляція з донних відкладень та з товщі води біогенних елементів та важких металів.

Зарості ВВР, їх екологічні, систематичні характеристики дозволяють візуально проводити експрес-аналіз стану водної екосистем Бузького лиману. У залежності від домінування різних екологічних чинників, в тому числі і антропогенних, в еколого-біологічній структурі флори ВВР виділяють шість груп:

- 1) занурені (гідрофіти, наряду з ВВР включають і харові водорості);
- 2) рослини з плаваючими на поверхні вегетативними органами;
- 3) повітряно-водяні рослини;
- 4) болотна рослинність;
- 5) лучна рослинність;
- 6) тимчасова рослинність, що селиться на тимчасово зневоднених ділянках водойм.

За тривалістю вегетаційних циклів більшість ВВР є багатолітніми, що дозволяє використовувати їх як часові маркери. Завданням проведення хіміко-

аналітичного аналізу у водних рослинах було визначення валового вмісту металів (табл. 5.2) та проведення дослідження відібраних проб.

Таблиця 5.2 – Концентрація важких металів у водоростях, мг/дм³

Точки відбору проб	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
1	28,475	2,900	239,850	1500,025	3,725	75,775	3,225
2	16,550	3,025	233,350	1497,425	3,200	27,600	24,650
3	6,291	1,843	106,040	22,569	1,228	20,221	15,812
4	4,617	0,832	47,441	24,789	0,804	6,264	4,918
5	3,815	0,834	69,459	21,359	0,599	4,344	<0,05
6	5,733	1,797	109,598	34,809	0,257	11,125	<0,05

Домінуючими у водній екосистемі Бузького лиману є види зелених водоростей, а особливо кладофора та ульва (Рис. 5.5).



а) кладофора



б) ульва

Рисунок 5.5 – Види відібраних зразків водоростей

У пробах визначались концентрації таких металів, як залізо, марганець, мідь, нікель, цинк, хром та свинець.

Дані зразки водоростей досить розповсюджені в Бузькому лимані та є важливими показниками його забруднення.

Відомо, що згубний ефект стресової дії, викликаной забрудненням місця існування, ініціює, в першу чергу, відповідну реакцію клітинних систем. Ці від-

гуки є найбільш чутливими та їх позначають як біомаркери. У даній роботі як біомаркери використовувались водорості.

Відповідні реакції водоростей на дію антропогенних чинників виявляються найбільш швидкими, внаслідок чого структурні характеристики фітопланктону можуть служити репрезентативними показниками стану водних екосистем. На цьому ґрунтується використання багатьох параметрів стану водоростевої спільноти для цілей біологічного моніторингу. Здатність водоростей акумулювати важкі метали з водного середовища в концентраціях, що значно перевищують їх рівень у воді, дозволяє використовувати їх в якості моніторів при кількісній оцінці забруднення водних екосистем небезпечними токсикантами. Водорості служать індикаторами для якісної характеристики екосистеми.

Отримані вище дані свідчать про те, що перевищення концентрації всіх металів у ВВР Бузького лиману спостерігається в точках № 1 та № 2 (в районі ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан» (Рис. 5.12). Концентрація забруднювачів зменшується з віддаленням від джерела забруднення. Також слід звернути увагу на вміст Fe та Mn, показники яких знаходяться на дуже високому рівні у цих точках, що свідчило про значний вплив даного підприємства на водну рослинність водоймища.

Співвідношення концентрації за точками відбору (%) показано на рис. 5.6.

Водорості здатні накопичувати важкі метали до певного критичного рівня, відповідно до гідрологічного стану водойми, а згодом відмирають і осідають на дно, тим самим підвищують концентрацію важких металів у воді та донних відкладеннях. Тому, порівнюючи отримані значення концентрацій важких металів у водоростях та донних відкладеннях, можна встановити чітку залежність в накопиченні важких металів у системі «донні відкладення – водорості». Оскільки показники за всіма металами приблизно рівні, то це свідчить про поглинання та акумуляцію водоростями важких металів з донних відкладень.

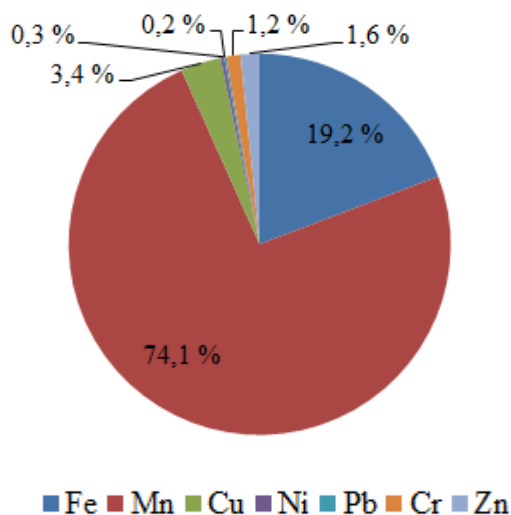


Рисунок 5.6 – Вміст важких металів у водоростях Бузького лиману

Відповідно до цього можна побудувати ряд металів за концентрація у водоростях за точками пробовідбору у зростаючому порядку: $Ni < Pb < Cr < Zn < Cu < Fe < Mn$.

Токсична дія більшості важких металів на рибу обумовлено їх іонами. Підвищений вміст металів в організмах гідробіонтів свідчить про значну їх концентрацію у водному середовищі. Концентровані розчини їх солей, що здійснюють як зв'язувальну, так і припікаючу дію, порушують функції органів дихання. Проникаючи в організм, вони порушують проникність біологічних мембран, знижують вміст розчинних протеїнів, зв'язуються з сульфгідрильними і аміногрупами білків, викликаючи падіння активності ферментів.

У Бузькому лимані живуть риби, властиві, з одного боку, Південному Бугу, з іншого – Дніпровському лиману. Останнім часом у зв'язку зі скороченням стоку прісної води з Дніпра і Південного Бугу в Бузькому лимані зникають прісноводні риби і з'являються морські, зокрема атерина. Численні тут бички та тюлька. Рідше зустрічаються пузанок, тарань, укля, карась, луфарь, судак морський, судак звичайний.

Для дослідження впливу важких металів на гідробіонти були виловлені наступні представники: бичок-піщаник (табл. 5.3) та карась сріблястий звичайний (табл. 5.4), оскільки саме вони є найбільш поширеними видами у лимані.

Таблиця 5.3 – Вміст важких металів у бичку-пісковику за точками відбору, мг/кг

Точки відбору	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
1	6,399	0,780	6,127	5,824	< 0,01	0,514	< 0,05
2	6,050	0,353	6,593	9,022	< 0,01	0,246	< 0,05
3	4,179	0,508	4,227	5,023	< 0,01	0,326	< 0,05
4	3,677	0,215	4,614	5,489	< 0,01	0,142	0,184

Ареал проживання бичка-пісковику невеликий, тому проаналізувавши його, можна встановити вміст металів у точках відбору проб та на найближчій території (Рис. 5.7). Як видно з наведених даних, в організмах бичків не виявлені свинець та хром, проте невелика концентрація останнього встановлена у 4 точці пробовідбору. Отримані дані порівнювались із наступними значеннями гранично допустимих концентрацій важких металів у організмах гідробіонтів : Cu – 10,0 мг/кг; Zn – 40,0 мг/кг; Pb – 2,9 мг/кг; Mn – 34 мг/кг; Ni – 56 мг/кг; Fe – 48 мг/кг

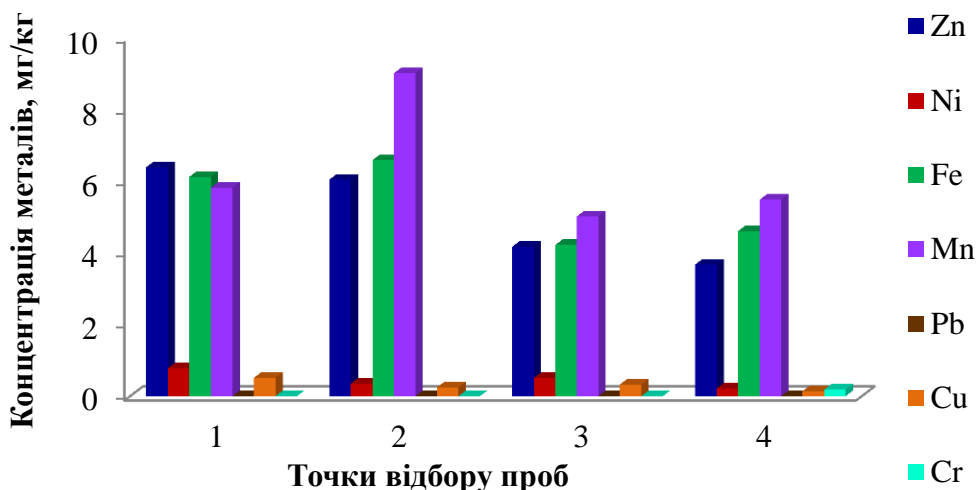


Рисунок 5.7 – Вміст важких металів в бичку-пісковику

Оскільки в Бузькому лимані, який перебуває під потужним пресом техногенного забруднення, карась є одним із основних об'єктів промислового та аматорського лову, становить інтерес вивчення рівнів накопичення важких металів

у органах і тканинах представників цього виду (табл. 5.4) і дає можливість проаналізувати увесь лиман на вміст важких металів, оскільки має досить великий ареал проживання.

Таблиця 5.4 - Концентрація хімічних речовин в організмі карася-сріблястого звичайного

Зразок	Концентрація важких металів, мг/кг						
	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
1-голова	1,221	0,174	3,220	6,528	< 0,01	0,068	0,902
2-кістки	2,904	0,484	2,943	6,804	< 0,01	0,137	1,309
3-луска	5,038	0,306	2,767	11,458	< 0,01	0,210	2,156
4-кишки	1,710	0,283	1,865	7,124	< 0,01	0,127	0,423
5-ікра	2,579	0,198	5,742	0,992	< 0,01	0,087	< 0,05
6-плавники	2,962	0,402	7,972	10,467	< 0,01	0,159	1,415
7-м'язи	1,548	0,104	2,487	0,967	< 0,01	0,076	0,119

Як видно з отриманих даних (рис. 5.8), в залежності від здатності до накопичення важких металів частини тіла та органи карася можна розташувати у порядку зростання луска> кістки>плавники>кишки>голова>ікра>м'язи.

Свинець у відібраних зразках відсутній.

За ступенем токсичності і небезпеки для гідробіонтів Бузького лиману важкі метали можна розташувати в наступний ряд (в порядку її зниження): марганець-залізо-цинк-хром-нікель-мідь.

Високий вміст металів в організмі карася зумовлений типом харчування останнього: карась веде придонний спосіб життя й акумулює у собі токсиканти, які знаходяться у ґрунті. Таким чином, карась накопичує значну кількість важких металів, що є результатом сумарного ефекту їхнього накопиченню з води, донних відкладень, водоростей і корму, який він поїдає. Харчується сріблястий карась дрібними придонними організмами: рачками, личинками комарів та інших комах, які живуть в мулистих ґрунтах, черв'яками й водними рослинами, а також організмами, що живуть у товщі води.

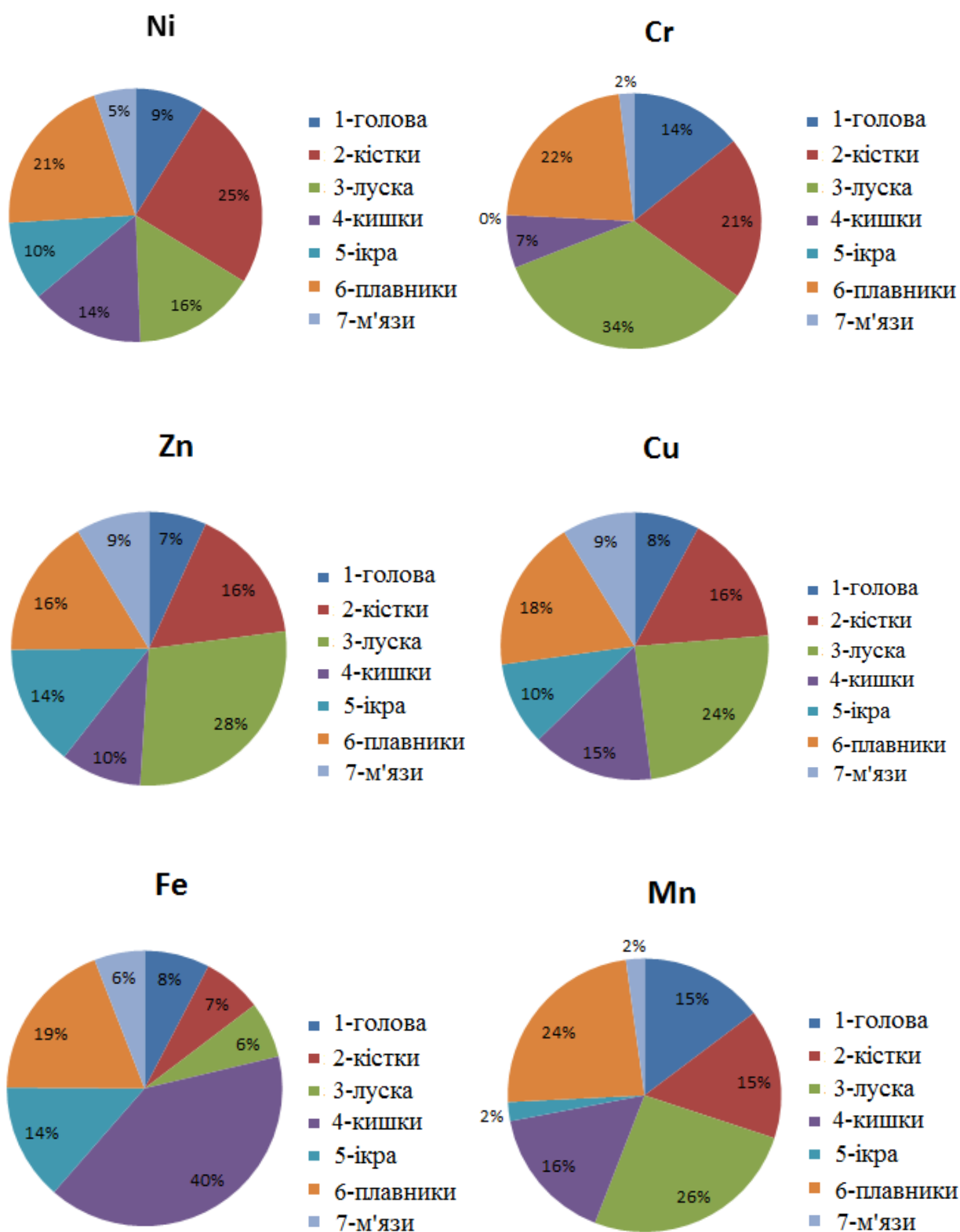


Рисунок 5.8 – Вміст важких металів у зразках карася сріблястого

Таким чином, в ході роботи було виявлено закономірності розподілу важких металів по організму карася. Подальше вивчення цієї проблеми необхідно

не тільки для збереження екосистеми водосховища, але і для здоров'я населення.

Отже, отримані дані дозволяють охарактеризувати екологічний стан Бужького лиману, як критичний. Проте, аномально високий вміст деяких металів у донних відкладеннях, не спричиняє вплив на стан поверхневих вод лиману, але відіграє значну роль у накопиченні хімічних елементів у рибі та водоростях.

5.1.2 Оцінка впливу важких металів на поверхневі води р. Інгулець

Річка Інгулець та її притоки є основним джерелом, що живить схід Кіровоградської та захід Дніпропетровської області, південно-східні райони Миколаївської та частину Херсонської області і відіграє важливу роль для господарсько-питних та сільськогосподарських потреб, промисловості тощо.

Річка Інгулець та її притоки в значній мірі забруднені органічними речовинами, металами, фенолами, нафтопродуктами тощо за всією її довжиною, від витoku до устя. Важливим і необхідним є дослідження впливу важких металів на рівні біоценозів та екосистем, а також застосовування відповідних заходів для очищення їх від забруднень, оскільки надлишкові дози важких металів типу Cd (II), Cr (VI), Cu (II), Ni (II), і Zn (II) руйнують природні водні та наземні екосистеми та відбувається їхня міграція та накопичення за ланцюгами живлення [449, 450].

Річка Інгулець віднесена до каталогу основних річок України і є найбільшою правою притокою нижньої течії головної водної артерії України – річки Дніпро. Річкова мережа добре розвинена у верхній частині басейну, де знаходяться майже всі основні притоки. Саме у верхів'ї формується 80 % сумарного стоку річки. Основним джерелом забруднення підземних вод на території Кіровоградської області є підприємства енергетичної, вугільної, залізорудної, металургійної та легкої промисловостей [408].

Основою народногосподарського комплексу Криворізького басейну є залізорудна промисловість, яка базується на одному з найбільших у світі родовищ. Її діяльність стрімко і незворотно погіршує екологічну ситуацію в Півден-

ному регіоні. Серед металургійних відходів, що забруднюють довкілля, домінують шлаки доменного і сталеплавильного виробництва, обсяги накопичення яких зростають за відсутності технологій комплексної переробки вторинної металургійної сировини. Вони складуються на родючих землях, відчужених під металургійні відвали у південно-східній ділянці території Південного гірничо-металургійного комплексу, і мають значний вплив на навколишнє середовище [451, 452].

Доменні шлаки збагачені манганом і кремнієм. Сталеплавильні шлаки містять підвищені концентрації хрому, мангану, нікелю, цинку і кобальту, які не тільки вище фонових, але й часто перевищують ГДК для ґрунтів.

У результаті хімічні сполуки та елементи шлаку потрапляють у середовище існування людини (воду, ґрунти, повітря) у кількостях, які набагато перевищують фонові рівні, а часто і гранично допустимі концентрації [452].

Металургійний шлак та продукти його переробки і збагачення розповсюджуються у навколишньому середовищі, змішуються з продуктами вивітрювання гірських порід і руд. Їх визначення у складі річкових, озерних осадків, ґрунтів має важливе наукове і практичне значення [453].

Аналіз стану забруднення ґрунтів, проведених у роботі [449], засвідчує існування аномалій плюмбуму, цинку, хрому й інших важких металів. Відзначається, що забруднення ґрунтів важкими металами, в основному, пов'язане з діяльністю Криворізького металургійного комбінату, де в технологічному процесі використовуються такі елементи, як хром, нікель, кобальт, цинк та ін. Вивчення відходів виробництва показало, що вони є джерелом постачання токсичних хімічних елементів у ґрунти, донні відкладення, а подекуди – в поверхневі і ґрунтові води. Важкі метали у воді більш інертні і швидше випадають у донні відкладення, не утворюючи водних сполук. Тому вони зустрічаються в набагато більших концентраціях у ґрунті, ніж у поверхневих водах. Великий вміст важких металів у ґрунтах сприяє розповсюдженню їх на глибину – в зону дії ґрунтових вод [454].

Описувана територія знаходиться у басейні р. Інгулець, а саме місто Кривий Ріг розташоване на лівому березі р. Інгулець та вздовж устьової частини р. Саксагань.

Режим досліджуваної ділянки річки зазнає впливу від роботи греблі КРЕС (Криворізька електростанція) на р. Саксагань, Карачунівського водосховища на р. Інгулець, забору води на зрошення та водопостачання, а також скидання шахтних та кар'єрних вод через русло р. Саксагань та прилеглі до р. Інгулець балки.

Для поверхневих та підземних вод досліджуваного району (нижньої частини течії р. Інгулець), (рис. 5.2) характерна висока мінералізація та жорсткість води. Це обумовлено природно-географічними умовами – засоленістю лісів та червоно-бурих глин, які їх підстиляють.

Важкі метали можуть бути поширені на усій території або більшою мірою локалізуватися на окремих «острівцях» екосистеми. Це залежить від різних природних і антропогенних факторів: наявності важких металів у материнській породі ґрунту, привнесення їх з інших територій за посередництвом води при вимиванні з ґрунтів інших екосистем, наявності на території промислових підприємств, доріг, населених пунктів та ін. [455].

Гідротермальні донні угруповання адаптувалися до виживання в екстремальних умовах гранично високих концентрацій відновлених сполук сірководню, метану, водню, а також цілого ряду важких металів, регулюючи рівні внутріклітинного вмісту металів шляхом виділення і (або) перетворення іонів металів в їх нетоксичні форми. Встановлено, що деякі види організмів, які належать до цих унікальних екосистем, наприклад, вестиментифера (*Riftiarchyptila*), можуть накопичувати у 5 – 100 разів більше свинцю, заліза, міді, ніж інші організми [450].

У даному випадку, для встановлення концентрацій в поверхневих водах р. Інгулець використовували атомно-абсорбційний аналіз (ААА).

Всі дослідження проводились на базі лабораторій Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова.

Результати аналізів вмісту важких металів у водах р. Інгулець наведені у табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Результати атомно-абсорбційного аналізу концентрації важких металів у водах р. Інгулець

Точки відбору проб	Назва проби	Концентрація важких металів, мг/дм ³			
		Pb	Mn	Ni	Cu
1.	м. Снігурівка	2,6946	0,66175	0,27965	0,27578
2.	с. Безіменне	3,07299	0,92757	0,30549	0,26314
3.	с. Афанасіївка	3,99332	0,82779	0,1763	0,26314
4.	с. Нововасилівка	3,83652	0,97119	0,3141	0,26314
5.	с. Романове-Булгакове	3,19229	0,89153	0,13324	0,26845
6.	с. Баратівка	3,71722	0,79509	0,26243	0,26314
7.	с. Новотимофіївка	3,22979	0,72884	0,15621	0,26314
8.	с. Олександрівка	3,70018	1,28819	0,32272	0,26314

Проте, порівнюючи отримані дані з результатами досліджень попередників, які вивчали стан р. Інгулець, можна сказати, що середнє значення концентрацій важких металів у нижній частині даного водного об'єкту, наприклад, за вмістом міді (0,269 мг/дм³) значно нижчі від концентрації в її верхів'ї (5,0 мг/дм³). Тут хімічний склад р. Інгулець формується здебільшого під впливом дніпровських вод, що надходять антирічкою на 75 км вверх по руслу. Якість річкових вод в цій зоні знову набуває допустимих значень якості (води чисті). І вода активно використовується для забезпечення потреб різних галузей господарства.

Аналізуючи літературні дані, можна відзначити, що акумуляція більшості важких металів корелює з їх вмістом у середовищі, тобто при підвищенні концентрації збільшується їх вміст у водних організмах. На рис. 5.9 показана динаміка розповсюдження важких металів у водній екосистемі.

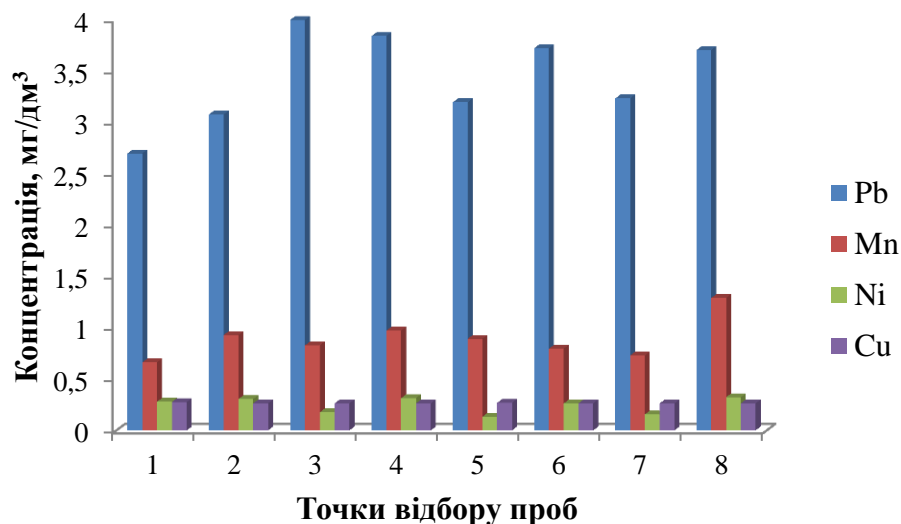


Рисунок 5.9 – Середня концентрацій важких металів у воді р. Інгулець

За аналізами проб води на вміст важких металів (Mn і Pb) пріоритетним токсикантом є свинець. Його концентрації у воді під час скидів промислових вод зростали, порівняно зі стабілізаційним періодом, у 8–9 разів. Проте, як показали дослідження, значна частина свинцю знаходилася у формі комплексних сполук з органічними речовинами, що знижує токсичну дію на іхтіофауну водойм.

5.1.3 Міграція важких металів у Бузькому лимані

З кожним роком збільшується техногенне навантаження на довкілля. Головними чинниками якого є побутові і промислові викиди. Промислові викиди токсичніші ніж побутові, отже, здійснюють більш негативний вплив на довкілля. Особливо небезпечні за впливом на екологічну систему водних об'єктів важкі метали (ВМ). Вони є забруднювачами водоймищ зростаючого значення, що зумовлено їх стійкістю у зовнішньому середовищі і високою біологічною активністю [456].

Вони відносяться до класу консервативних забруднюючих речовин, які не розкладаються в природних водах, а лише змінюють форму свого існування, при цьому деякі з них, наприклад Cd, Pb, Hg, здатні акумулюватися організа-

ми гідробіонтів і біомагніфікуватися за трофічними ланцюгами. При потрап-
лянні ВМ у водний об'єкт залежно від гідрологічних і гідрохімічних умов від-
бувається їх розподіл в системі: вода — завислі речовина — гідробіонти —
донні відкладення.

Беручи до уваги все вище сказане, для характеристики процесів накопи-
чення забруднювачів у ВВР та донних відкладеннях використовують значення
коефіцієнта біологічного поглинання або коефіцієнт накопичення елементів в
гідробіонтах та водоростях, коефіцієнт донної акумуляції, а також коефіцієнт
небезпеки для води. Всі коефіцієнти порівнювались з екологічними критеріями
ступеня хімічного забруднення поверхневих вод (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 - Екологічні критерії оцінки ступеня хімічного забруднення
поверхневих вод

№№ п/п	Показники	Параметри		
		Екологічне лихо	Надзвичайна екологічна си- туація	Відносно задові- льна ситуація
1	2	3	4	5
1.	<i>Основні показники</i>			
1.1	Хімічні речовини, частини ГДК			
1.1.1	1-2 клас небезпеки	більше 10	5-10	1
1.1.2	3-4 клас небезпеки	більше 100	50-100	1
1.2.	Показники хімічного забруднення (ПХЗ-10)			
1.2.1	1-2 клас небезпеки	більше 80	35-80	1
1.2.2	3-4 клас небезпеки	більше 500	500	10
2.	<i>Додаткові показники</i>			
2.1.	Коефіцієнт донної акумуляції (КДА)	більше 10^4	10^3 - 10^4	10
2.2.	Коефіцієнт нако- пичення у гідробі- онтах (Кн)	більше 10^5	10^4 - 10^5	10

Коефіцієнт небезпеки (шкідливості) речовин, виявлених у воді (табл. 5.7),
визначається в залежності від класу небезпеки речовини, який, у свою чергу,

оцінюється через величину гранично допустимої концентрації і визначається за формулою:

$$K_{\text{неб.}} = C_{\text{в}} / \Gamma \text{ДК}_{\text{в}}, \quad (5.1)$$

де $C_{\text{в}}$ – концентрація речовини у воді; $\Gamma \text{ДК}_{\text{в}}$ – гранично допустима концентрація речовини у воді.

Загалом, стан вод Бузького лиману можна охарактеризувати, як відносно задовільний, хоча показники металів 2-го класу (Pb, Cr) вказують на надзвичайну ситуацію. Виходячи з цього можна представити ряд металів у порядку зростання їх $K_{\text{н}}$ в наступному вигляді: $\text{Cr} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Zn}$.

Таблиця 5.7 - Значення коефіцієнта небезпеки для вод Бузького лиману (умовні одиниці)

Відбір зразків	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
1	0,009	0,065	0,437	0,369	6,830	0,036	10,362
2	0,011	0,444	0,046	0,592	2,880	0,037	5,398
3	0,008	0,665	0,219	0,378	4,430	0,035	4,002
4	0,006	0,640	0,075	0,225	2,830	0,033	4,376
5	0,008	-	0,085	0,221	1,310	0,303	-
6	0,004	-	0,051	0,335	-	0,030	-

Коефіцієнт накопичення елемента – це величина, яка розраховується як відношення концентрації елемента в попелі водних рослин до його вмісту в донних відкладеннях:

$$K_{\text{н}} = C_{\text{водор.}} / C_{\text{д.в.}} \quad (5.2)$$

Коефіцієнт накопичення свідчить про наявність факту «контролю» з боку рослин за надходженням забруднювачів у метаболічно важливі центри і дозволяє судити про ступінь доступності елемента в середовищі проживання для рослинних організмів і про поведінку поллютантів у системі «середовище проживання – рослина» (табл. 5.8).

Таблиця 5.8 - Коефіцієнти накопичення металів у водоростях в залежності від їх вмісту у поверхневих водах Бузького лиману (умовні одиниці)

Номер проби	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn
1	1830,92	40651,08	7016,20	2230,77	54,54	6,22	3261,74
2	16909,42	25294,34	2486,49	340,65	111,11	91,33	1532,41
3	1616,46	597,06	1925,81	138,57	27,72	79,02	823,43
4	2108,49	624,41	632,73	65,00	28,41	22,48	777,27
5	2713,24	966,47	47,74	-	45,73	-	491,62
6	7116,75	1039,07	1250,00	-	-	-	1588,09

За величиною акумуляції металів макрофіти умовно поділяють на макро-, мікро- і деконцентратори [457]. До макроконцентраторів відносять рослини з $K_n > 2$, до мікро – з $K_n = 1-2$ і до деконцентраторів – з $K_n < 1$. Один і той самий вид при різних рівнях вмісту металів у донних відкладеннях може одночасно належати до різних класифікаційних групах (табл. 5.6). За характером накопичення і розподілу металів залежно від вмісту їх у середовищі існування рослини також ділять на 3 групи [458]: 1) «накопичувачі» – характеризуються підвищеним вмістом металів в органах незалежно від концентрації останніх в середовищі проживання ($K_n > 1$); 2) «індикатори» – поглинання металів пропорційне їх концентрації в середовищі проживання ($K_n = 1$); 3) у «ліквідних» концентрація даного металу підтримується на постійно низькому рівні незалежно від зовнішніх концентрацій ($K_n < 1$). Передбачається, що механізми стійкості рослин до токсичності окремих важких металів діють незалежно один від одного. Для рослин характерна наявність активної «внутрішньої» детоксикації сполук металів.

Рослини різних груп відрізняються за місцем, де відбувається знешкодження: у «накопичувачів» воно здійснюється, головним чином, в надземній частині, а у «ліквідних» – у коренях.

Наведені дані показують, що ВВР (у даному випадку рдесник пронизанолистий) по-різному накопичують важкі метали, в залежності від місця відбору

проб. Проте, всі розраховані коефіцієнти знаходяться на досить високому рівні. Наприклад, накопичення водоростями Mn у точці № 2 у 15 разів вище ніж у точці № 1 та в 400 разів вище ніж у точці № 5. Аналогічна здатність до накопичення за тими самими точкам спостерігається і для Ni. Для всіх інших металів різниця при накопиченні у точках пробовідбору значно менша. Максимальне значення коефіцієнта накопичення металів спостерігається у точці № 1, в якій відбувається найбільше накопичення важких металів в донних відкладеннях, особливо це стосується Fe та Mn. Це свідчить, що ці метали переважно акумулюються в тканинах рослин, а такі як Cu, Pb, Cr, Zn, переходять у донні відкладення.

За значенням сумарного коефіцієнта накопичення металів за точками відбору проб можна побудувати наступний ряд: $Mn < Fe < Cu < Zn < Ni < Cr < Pb$. Він вказує на зростаючу здатність металів до накопичення у водоростях.

Для того, щоб показати повну картину міграції важких металів у екосистемі Бузького лиману в точках пробовідбору, необхідно визначити коефіцієнт їх накопичення у донних відкладеннях (табл. 5.9). Для цього використовувався коефіцієнт донної акумуляції (КДА), який визначається як відношення концентрацій речовини в донних відкладеннях ($C_{дон.}$) до концентрації цих же речовин у воді ($C_{вода}$):

$$КДА = C_{дон} / C_{вода} \quad (5.3)$$

Донні відкладення поверхневих водотоків традиційно використовуються як індикатор для виявлення складу, інтенсивності і масштабу техногенного забруднення.

Як видно з отриманих даних, коефіцієнт накопичення важких металів у донних відкладеннях надзвичайно великий. Це свідчить про те, що донні відкладення дійсно мають високу акумуляційну здатність. За отриманими даними представлено ряд: $Mn < Fe < Cu < Zn < Pb < Ni < Cr$.

Коефіцієнт накопичення в гідробіонтах (Кн) визначається як відношення концентрації речовин в гідробіонтах $C_{гидр}$ до концентрації цих самих речовин у воді C_v :

$$K_H = C_{\text{гидр}} / C_B \quad (5.4)$$

Результати розрахунків наведені у таблиці 5.10

Таблиця 5.9 - Коефіцієнти акумуляції металів у донних відкладеннях в залежності від їх вмісту у воді Бузького лиману за точками відбору проб (ум. од)

Відбір проб	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn
1	883,18	16197,80	203,52	606,92	57,19	3,03	1401,26
2	6866,16	565,17	443,78	1,32	637,95	-	571,57
3	1560,76	601,88	1755,71	69,17	22,21	82,98	1077,49
4	3873,42	1226,83	180,20	55,86	63,04	2,54	2052,36
5	5441,45	27003,35	66,85	-	464,35	-	1511,34
6	8483,31	17792,33	591,24	-	-	-	2860,94

Таблиця 5.10 - Коефіцієнт накопичення важких металів у гідробіонтах (ум. од.)

Точки відбору	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
1	732,99	600,00	46,77	157,83	-	47,59	-
2	560,19	39,75	477,75	152,40	-	22,16	-
3	546,99	38,20	64,44	132,88	-	31,05	-
4	619,02	16,80	205,07	138,26	-	14,34	0,84

Хоча отримані показники і знаходяться на досить високому рівні, проте стан лиману, за цим показником, оцінюється як відносно задовільний. Ряд важких металів буде виглядати наступним чином: $Zn < Fe < Ni < Mn < Cu < Cr$. Свинець у зразках риби не було виявлено.

У зв'язку з цим, можна сказати, що стан Бузького лиману знаходиться в критичному стані і необхідно проводити заходи, щодо зменшення та ліквідації хімічного забруднення водоймища.

Серед хімічних забруднювальних речовин водойм Бузького лиману значна увага приділяється сполукам важких металів, оскільки вони постійно знаходяться у водних екосистемах і здатні лише перерозподілятися між окремими їхніми компонентами залежно від впливу процесів, що відбуваються у водному середовищі або донних відкладах.

Їх поведінка в екосистемах є своєрідною, оскільки вони на відміну від органічних речовин (ОР) не піддаються деструкції, а постійно присутні у водних екосистемах, змінюючи форму сполук, а, отже, реакційну здатність, біологічну активність та екологічну небезпечність. Їх фізико-хімічний стан змінюється в результаті процесів гідролізу, комплексоутворення, адсорбції, осадження. Вказані процеси визначають міграційну рухливість ВМ, їх перерозподіл між основними компонентами водної екосистеми (вода, прибережний мул, ґрунти, водорості), біодоступність і токсичність для водних організмів.

Дослідження просторового розповсюдження і ступеня забруднення природних вод Бузького лиману проведено на основі відбору проб фільтрату природної води, донних відкладень, водоростей та гідробіонтів. В середньому, за значеннями коефіцієнта забруднення, який розрахований за даними багатолітніх спостережень, Бузький лиман відноситься до помірно забруднених екосистем з коефіцієнтом забруднення по воді 3,46.

Домінування тих чи інших процесів залежить значною мірою від типу водойми, її гідрохімічного та гідрологічного режимів, біопродуктивності, сезонності і деяких інших характеристик [459].

Потрапивши у водойми, важкі метали починають мігрувати. Фізико-хімічні умови водної маси визначають форми міграції металів: зважену колоїдну, розчинену іонну і у вигляді комплексних сполук. Природні і антропогенні фактори формують особливості активної частини донних відкладень і водної маси, в якій переносяться важкі метали. Таким чином, водні системи характеризуються великою різноманітністю особливостей розподілу та міграції металів [456]. Вміст важких металів у природних водах варіюється в залежності від їх

потрапляння із забрудненими стічними водами, з поверхневим та підземним стоком, а також у складі атмосферних опадів.

Розподіл і міграція металів у водних системах значним чином залежить від характеру донних відкладень і водної маси та подальшим їх надходженням до мешканців водної системи (рис. 5.10). Інтенсивність надходження металів з донних відкладень залежить від фізичної структури і хімічної природи останніх, що визначають в свою чергу силу зв'язку з ними хімічних елементів.

Сполуки металів, потрапляючи у водоймище, піддаються трансформації під впливом ряду біотичних і абіотичних чинників, що призводить до різних перерозподілів між компонентами водного середовища. Про спрямованість процесу обміну важкими металами між донними відкладеннями і поверхневою водою можна судити, перш за все, за співвідношенням концентрацій металів у природних пластах і у водах, що контактують з донними відкладеннями [460]. Як показує розрахований K_n , донні відкладення мають потужну сорбційну здатність і накопичують значну частину хімічних елементів.

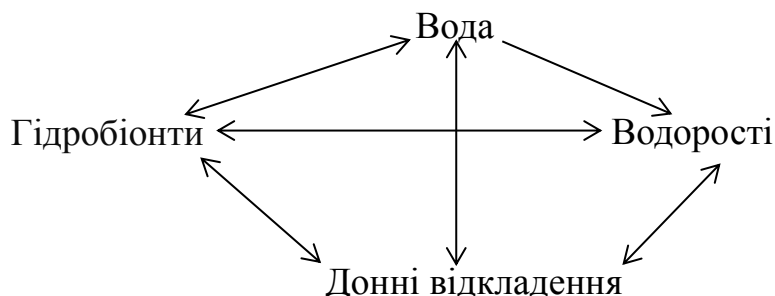


Рисунок 5.10 – Схема міграції важких металів у водній екосистемі

Водна рослинність також є яскравим показником забруднення водоймища. У результаті росту і розвитку рослинних організмів у водоймах відбувається безперервне новотворення їх біомаси. Рівень первинної продукції, обумовлений фізіологічними властивостями водоростей і факторами середовища, є основним регулятором інтенсивності й ефективності усього біопродуктивного процесу. ВВР накопичують важкі метали з води та донних відкладень. Оскільки

водорості є одним з основних джерел живлення гідробіонтів, то вони відіграють важливу роль при накопиченні ВМ в організмах риб при їх споживанні.

Процес автотрофного живлення гідробіонтів, тобто утворення ними органічної речовини з мінеральних речовин, є єдиним методом, при якому у водоймі виникають продукти живлення гідробіонтів. За рахунок їх живуть усі гетеротрофні гідробіонти як рослинної, так і м'ясоїдні. Так, молодь більшості видів риб на ранніх стадіях розвитку споживає водорості, а для деяких видів вища і нижча водна рослинність - важливе джерело живлення протягом усього життя.

Гідробіонти переводять розчинні форми металів у завислі, різні метал-органічні сполуки використовують для побудови панцирів та скелетів, а також накопичують для формування м'яких тканин. Причому важкі метали не здатні до деструкції, а лише перерозподіляються між окремими ланками водних екосистем (вода, донні відклади, біота). Відмираючи, представники водної фауни розкладаються і відбувається вже поглинання важких металів донними відкладеннями, а також певна їх частина надходить у воду.

У процесі пристосування до умов навколишнього середовища гідробіонти виробили системи регуляції функцій відносно до зниженої чи підвищеної концентрації хімічних елементів у навколишньому середовищі та харчовому раціоні. Однак, існують такі межі концентрацій металів, з якими регулюючі системи того чи іншого організму впоратися не можуть. Тоді відбувається відмова функцій, порушення діяльності окремих органів або навіть всього організму. Отже, саме ці межі є гранично допустимими концентраціями, які мають видові та індивідуальні закономірності.

Отже, проаналізувавши отримані дані, можна сказати, що міграційна здатність процесів перерозподілу та міграції мікроелементів у водних пластах Бужького лиману відбувається у вертикальному напрямку: поверхнева вода – донні відкладення – водорості – риба.

5.1.4 Оцінка впливу евтрофікаційних процесів на рівень забруднення важкими металами та стан Бузького лиману

Надходження важких металів до навколишнього середовища відбувається як природним, так і технічним шляхом. Джерелами забруднення вод важкими металами є стічні води гальванічних виробництв, підприємств гірничодобувної промисловості, чорної і кольорової металургії, машинобудівні заводи.

Просторовий розподіл важких металів індивідуальний для кожної річкової екосистеми і залежить від характеру водозбору, гідрологічного та гідрохімічного режимів та інших чинників. Потрапивши до водного об'єкту, метали розподіляються між компонентами даної водної екосистеми.

Метали-токсиканти можуть існувати у наступних формах: розчиненій формі; метал, сорбований та акумульований фітопланктоном, тобто рослинними мікроорганізмами; метал, що утримується у донних відкладеннях внаслідок седиментації зважених органічних та мінеральних частинок з водного середовища; адсорбований на поверхні донних відкладень безпосередньо з водного середовища у розчинній формі; метал, що знаходиться в адсорбованій формі на частинках зважених речовин.

У залежності від ряду визначальних чинників, таких як точкове або дифузійне джерело надходження, хімічний склад води, гідрологічний режим ріки, форма та склад зважених речовин, донних відкладень, формуються різні співіснуючі форми металу [461, 462]. Відбувається адсорбція, седиментація та акумулювання металу, а також безліч інших процесів, які віддзеркалюють стійкість гідроекосистем до впливу токсикантів такого роду.

Метали можуть існувати з різними ступенями окиснення та утворювати численні сполуки, неорганічні, металоорганічні, що можуть входити до складу мінеральних, органічних речовин, колоїдів, суспензій, бути розчиненими. На це впливає окисно-відновлювальний потенціал, рН, наявність лігандів та інше [463].

Істинно розчинені форми металів, у свою чергу, досить різноманітні, що пов'язано з процесами гідролізу, гідролітичної полімеризації (утворенням

поліядерних гідроксокомплексів) і комплексоутворення з різними лігандами. Відповідно, як каталітичні властивості металів, так і доступність для водних мікроорганізмів залежать від форм існування їх у водній екосистемі.

Багато металів утворюють досить міцні комплекси з органікою; ці комплекси є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах. Більшість органічних комплексів утворюються за хелатними циклами і є стійкими. Комплекси, утворені ґрунтовими кислотами із солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену та іншими важкими металами, відносно добре розчинні в умовах нейтрального, слабкокислого і слабколужного середовищ. Тому металорганічні комплекси здатні мігрувати в природних водах на досить значні відстані. Особливо важливо це для маломінералізованих і, в першу чергу, поверхневих вод, в яких утворення інших комплексів неможливе [463].

Для розуміння факторів, які регулюють концентрацію металу в природних водах, їх хімічну реакційну здатність, біологічну доступність і токсичність, необхідно знати не тільки валовий вміст, а й частку вільних і зв'язаних форм металу.

Перехід металів у водному середовищі в металокомплексну форму має наступні наслідки:

- можливе збільшення сумарної концентрації іонів металу за рахунок переходу його в розчин з донних відкладень;
- мембранна проникність комплексних іонів може істотно відрізнятися від проникності гідратованих іонів;
- можлива зміна токсичності металу в результаті комплексоутворення.

Також слід відзначити, що важкі метали у водних екосистемах концентруються у придонних відкладеннях та у біоті, тоді як в самій воді вони залишаються порівняно в невеликих концентраціях.

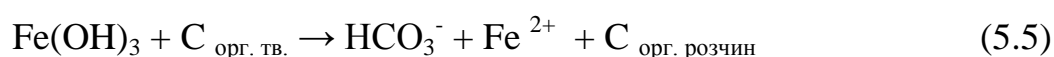
Важкі метали, що різноманітними шляхами потрапляють у водний об'єкт внаслідок гідролізу, сорбції, десорбції, комплексоутворення та біопоглинання, переходять з водної фази в твердий скелет зависей та донних відкладень,

осаджуються у вигляді важкорозчинних сполук та знову переходять у водний розчин [458].

Важкі метали, що потрапили у донні відкладення внаслідок процесів сорбції та седиментації, не виводяться з біогеохімічного циклу міграції: при зміні фізико-хімічних умов, перш за все окисно-відновлювальних та кислотно-лужних, а також внаслідок життєдіяльності бентосу важкі метали можуть повертатися у водну масу [459].

При евтрофікації починається бурхливий розвиток рослинності у поверхневому шарі води, зумовлений занадто великим надходженням до водойми біогенних компонентів. Відмерлі організми, опускаючись на дно та розкладаючись, у свою чергу сприяють розвитку відновлювальних процесів у верхньому шарі донних відкладень, що, на думку певних науковців, може супроводжуватися активною ремобілізацією важких металів з твердої фази донних відкладень спочатку в поровий розчин, а потім і в придонній воді.

При евтрофікації відбувається окислення органічної речовини, відновлення та розчинення гідроксидів металів [464, 465]. Зміни в донних відкладеннях при евтрофікації для гідроксиду заліза можна представити у вигляді наступної схеми:



Таким чином, евтрофікація є суттєвим показником, що впливає на вторинне забруднення водойм такими токсикантами, як важкі метали.

За даними щоквартального інформаційно-аналітичного огляду Міністерства природи про стан довкілля в Україні, якість вод басейну р. Південний Буг та Бузького лиману характеризуються високим вмістом органічних речовин та біогенних елементів, що значно погіршує природні процеси самоочищення водних об'єктів. Найвищі показники блокових індексів визначені за категорією щодо трофосапробності вод, відповідно до якої поверхневі води характеризуються як помірно брудні (евтрофні і мезосапробні).

Високий рівень трофосапробності вод свідчить про наявність значного впливу недостатньо очищених господарсько-побутових стоків на стан водного об'єкту та інтенсифікацію розвитку процесів евтрофікації в ньому [466, 467]. Для оцінки ступенів забруднення водних об'єктів використовується коефіцієнт забрудненості (КЗ), який характеризує рівень забрудненості сукупно за низкою показників якості води і розраховується за кратністю перевищення нормативів у частках ГДК (табл. 5.11). Загальний КЗ Бузького лиману становить приблизно 3,2 ГДК (на 2014 рік) [444].

Дані факти свідчать, що дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману є актуальним.

Таблиця 5.11 – Оцінка стану поверхневих вод Бузького лиману за коефіцієнтом забрудненості (у частках ГДК)

Рівень забрудненості	Не забруднені (чисті)	Слабко забруднені	Помірно забруднені	Брудні	Дуже брудні
<i>Коефіцієнт забрудненості (КЗ)</i>	<i>1</i>	<i>1,01 - 2,50</i>	<i>2,51 - 5,00</i>	<i>5,01 - 10,00</i>	<i>Більше 10</i>
м. Миколаїв (в районі Варварівського мосту)	—	2,24	—	—	—
м. Миколаїв (в районі річкового порту)	—	—	2,51	—	—
м. Миколаїв (в районі скиду т/о вод ДП НВКГ «Зоря-Машпроект»)	—	—	2,54	—	—
м. Миколаїв (в районі скиду т/о вод ПАТ МСЗ «Океан»)	—	2,47	—	—	—
с. Галицинівка (в районі скиду МКП «Миколаївводоканал»)	—	—	—	6,17	—
с. Лимани (в районі впливу ТОВ «Миколаївський глиноземний завод»)	—	2,20	—	—	—

Для оцінки взаємозв'язку між процесами евтрофікації та забруднення поверхневих вод Бузького лиману важкими металами досліджувалися показники якості вод, проби яких відбиралися щомісяця протягом 2010 р. Мета даного етапу дослідження – визначити кореляційну залежність між наступними показниками:

- БСК₅ – вміст фосфатів;
- вміст фосфатів – концентрація важких металів (Fe, Cu, Zn).

Розташування місць відбору проб поверхневих вод в акваторії Бузького лиману зазначено на рис. 5.11.

Залежність між показниками отриманих даних визначалася шляхом розрахунку парного коефіцієнту кореляції, що є універсальною характеристикою для визначення тісноти лінійного статистичного зв'язку між двома множинами змінних величин.

У даному випадку для розрахунку використано наступну формулу:

$$r_{XY} = \frac{\text{cov}_{XY}}{\sigma_X \cdot \sigma_Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})}}, \quad (5.6)$$

де X_i, Y_i – спостереження i змінних X та Y відповідно;

\bar{X}, \bar{Y} – середнє значення змінних X та Y відповідно;

$i = 1, \dots, n$ – кількість вимірювань.

Були проаналізовані проби наступних контрольних пунктів, що знаходяться поблизу основних джерел забруднення водойми: 1 - м. Миколаїв, біля Варварівського мосту; 2 - м. Миколаїв, вище скиду ДАХК «Чорноморський суднобудівний завод»; 3 - м. Миколаїв, у районі Миколаївського морського торговельного порту (13-й причал); 4 - м. Миколаїв, вище скиду т/о вод ДП НВКГ "Зоря-Машпроект"; 5 - м. Миколаїв, нижче скиду т/о вод ДП НВКГ "Зоря-Машпроект"; 6 - м. Миколаїв, вище скиду т/о вод ПАТ МСЗ «Океан»; 7 - м. Миколаїв, нижче скиду т/о вод ПАТ МСЗ «Океан»; 8 - с. Галичинівка, вище скиду МКП "Миколаївводоканал"; 9 - с. Галичинівка, нижче скиду МКП "Ми-

колаївводоканал"; 10 - с. Лимани, вище ТОВ "Миколаївський глиноземний завод"; 11 - с. Лимани, нижче ТОВ "Миколаївський глиноземний завод" (рис. 5.11).

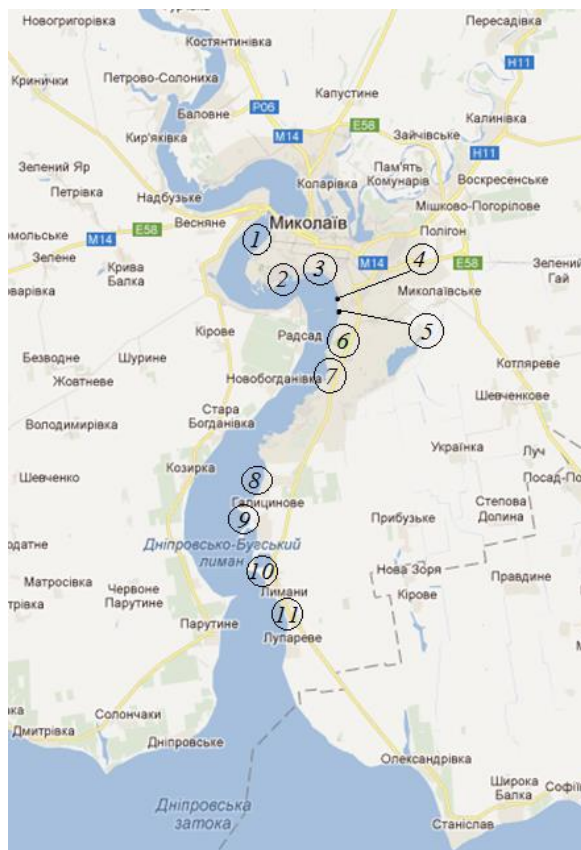


Рисунок 5.11 – Розташування місць відбору проб поверхневих вод в акваторії Бузького лиману

Значення парних коефіцієнтів кореляції між обраними показниками перевищень ГДК у пробах води, відібраних у даних точках, наведені у таблиці 5.12.

Відповідно до даних таблиці 5.12 побудовані графіки кореляційних залежностей (рис. 5.12).

З нижченаведеного графіку можна побачити, що вміст фосфатів та значення БСК знаходяться у прямій кореляційній залежності, що цілком відповідає загальним теоретичним уявленням про взаємозв'язок цих показників як індикаторів органічних забруднень водного об'єкту.

Таблиця 5.12 – Значення парних коефіцієнтів кореляції між показниками перевищень величин ГДК фосфатів, БСК, Fe та Cu

Місяці року Вид кореляційної залежності	Січень	Лютий	Березень	Квітень	Травень	Червень	Липень	Серпень	Вересень	Жовтень	Листопад	Грудень
фосфати-БСК	0,08	0,09	0,21	0,43	0,6	0,67	0,7	0,4	0,19	0,14	0,25	0,08
фосфати-Fe	0,12	0,29	0,23	0,37	0,51	0,48	0,77	0,83	0,52	0,36	0,34	0,21
фосфати-Cu	0,44	0,13	0,37	-0,61	-0,52	0,31	0,64	0,80	0,73	0,65	0,72	0,54

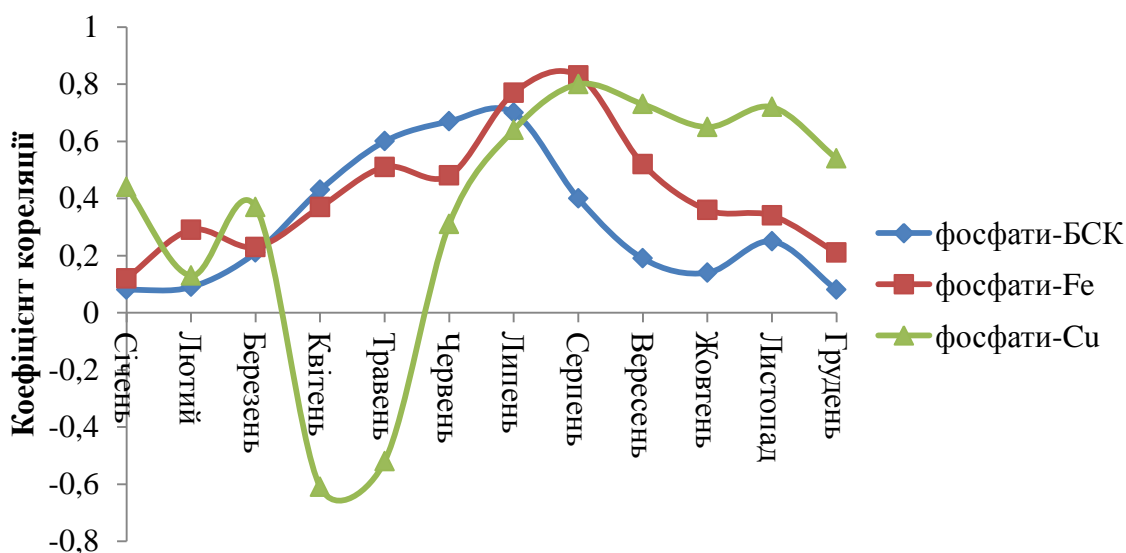


Рисунок 5.12 – Графічне відображення значень подвійних коефіцієнтів кореляції показників кратності перевищення ГДК фосфатів та БСК, фосфатів та заліза, фосфатів та міді

Між вмістом у воді фосфатів та концентрацією заліза загального прослідковується пряма кореляційна залежність з травня по вересень. Це можливо пояснити переходом металу з донних відкладень за рахунок розчинення оксигідрату заліза (III) у відновних умовах і відповідно важких металів, попередньо сорбованих на ньому [465]. Теоретично завадити цьому процесу можливо завдяки аерації придонних шарів води, що дозволить позбавитися надходженню важких металів з донних відкладень.

Взаємозв'язок між вмістом фосфатів та Cu має суттєві відмінності у порівнянні з аналогічною кореляційною залежністю «фосфати- Fe ». Так, у березні-травні дані показники обернено пропорційні, а у липні-листопаді виявлена яскрава прямо пропорційна залежність. Таку сезонну зміну (у весняний період) можна пояснити тим, що в саме в цей час збільшується надходження важких металів та органічних речовин з поверхневим стоком, талими водами тощо, які у холодний період року мають більшу «вимиваючу» здатність [463].

Неможливість виявити кореляцію для металу цинку можна пояснити нерівномірністю його надходження у Бузький лиман від певного виду джерел.

Загалом, виявлені кореляційні залежності свідчать про значний, але нерівнозначний вплив явища евтрофікації на вторинне забруднення водойми важкими металами. Дана залежність може бути або прямо пропорційною протягом усього року (як для заліза загального), так і оберненою в залежності від сезону року (як для міді). Найбільш яскраво кореляція виявляється у літні місяці, що також є важливим аргументом на користь евтрофікації як причини вторинного забруднення водойм.

Виходячи з того, що явище евтрофікації та забруднення важкими металами є актуальними для Бузького лиману, виникла необхідність оцінки їх впливу на стан гідробіонтів досліджуваної водної екосистеми.

Оцінку впливу проведемо для серпня 2010 р., оскільки саме в цей період у Бузькому лимані відбулася масштабна екологічна катастрофа – масовий замор риби та інших водних живих ресурсів [468].

У досліджуваній період замори спостерігалися по всій території Бузького лиману, але найбільші спалахи були зареєстровані з 8 по 18 серпня у 3-х точках, дані про які наведено у таблиці 5.13.

Головними причинами заморів стали нестача у воді кисню – середній його вміст протягом серпня становив $4,4 \text{ мг/дм}^3$ при нормативі не менше 6 мг/дм^3 , а також аномально висока середньомісячна температура води у лимані, що становила $31,2^\circ\text{C}$ (на 4°C вище за норму).

Зниження вмісту кисню у воді є безпосереднім наслідком евтрофікації. Крім того, необхідно враховувати вплив на замор й інших факторів забруднення водойм, а саме вмісту важких металів, оскільки, як свідчать дослідження, вміст їх та їх сполук у воді у певній концентрації може суттєво впливати на перебіг життєвих процесів живих організмів.

Таблиця 5.13 - Зафіксовані факти замору риби у Бузькому лимані у серпні 2010 року

№	Дата	Місце знаходження	Вид та кількість загиблої риби, тонн
1.	08.08.10	Район пляжу «Стрілка» (місце впадіння у Бузький лиман р. Південний Буг)	Бичок – 0,77 т
2.	08.08.10	Район Варварівського мосту	Бичок – 0,23 т
3.	10.08.10	Мікрорайон «Жовтневе»	Бичок – 0,78 т
4.	18.08.10	Район між селищами Мала Корениха та Радсад	Бичок – 1,75 т

Для оцінки впливу процесу евтрофікації та вмісту важких металів на гідробіонтів були проаналізовані дані відбору проб води у місцях замору. Було встановлено, що у всіх точках відбору перевищені встановлені значення ГДК для водойм рибогосподарського призначення за всіма показниками. Відповідно були побудовані діаграми з позначенням кратності перевищення значень ГДК для фосфатів, заліза загального та міді (рис. 5.13). Найбільші показники перевищень значень ГДК зафіксовані для району між селищами Мала Корениха та Радсад.

Загалом, отримані дані дозволяють прослідкувати прямий взаємозв'язок у метаболічних взаєминах між організмом гідробіонтів і окремими хімічними елементами, розчиненими у воді, а також між кількістю загиблої риби та вмістом у воді фосфатів, Fe та Cu. Фосфати є головним джерелом евтрофікації водойм, що відповідно, призводить до зниження кількості розчиненого кисню. Токсичний вплив важких металів у свою чергу, зводиться до згортання

слизових виділень зябер та протоплазми живих клітин, що призводить до порушення газообміну. Так, з літературних джерел відомо, що концентрація Fe понад $0,2 \text{ мг/дм}^3$ (тобто більше 2 ГДК) викликає різке скорочення газообміну у риби та уповільнення їх росту, негативно відбивається на розвитку ембріонів [468, 469]. При отруєнні зябра вкриваються щільним бурим нальотом, що перешкоджає нормальному диханню. Особливо небезпечні дані процеси при підвищенні температури середовища – чим вище (до певної межі) температура, тим інтенсивніше відбувається обмін речовин і тим сильніший вплив чинять на організм розчинені у воді сполуки.

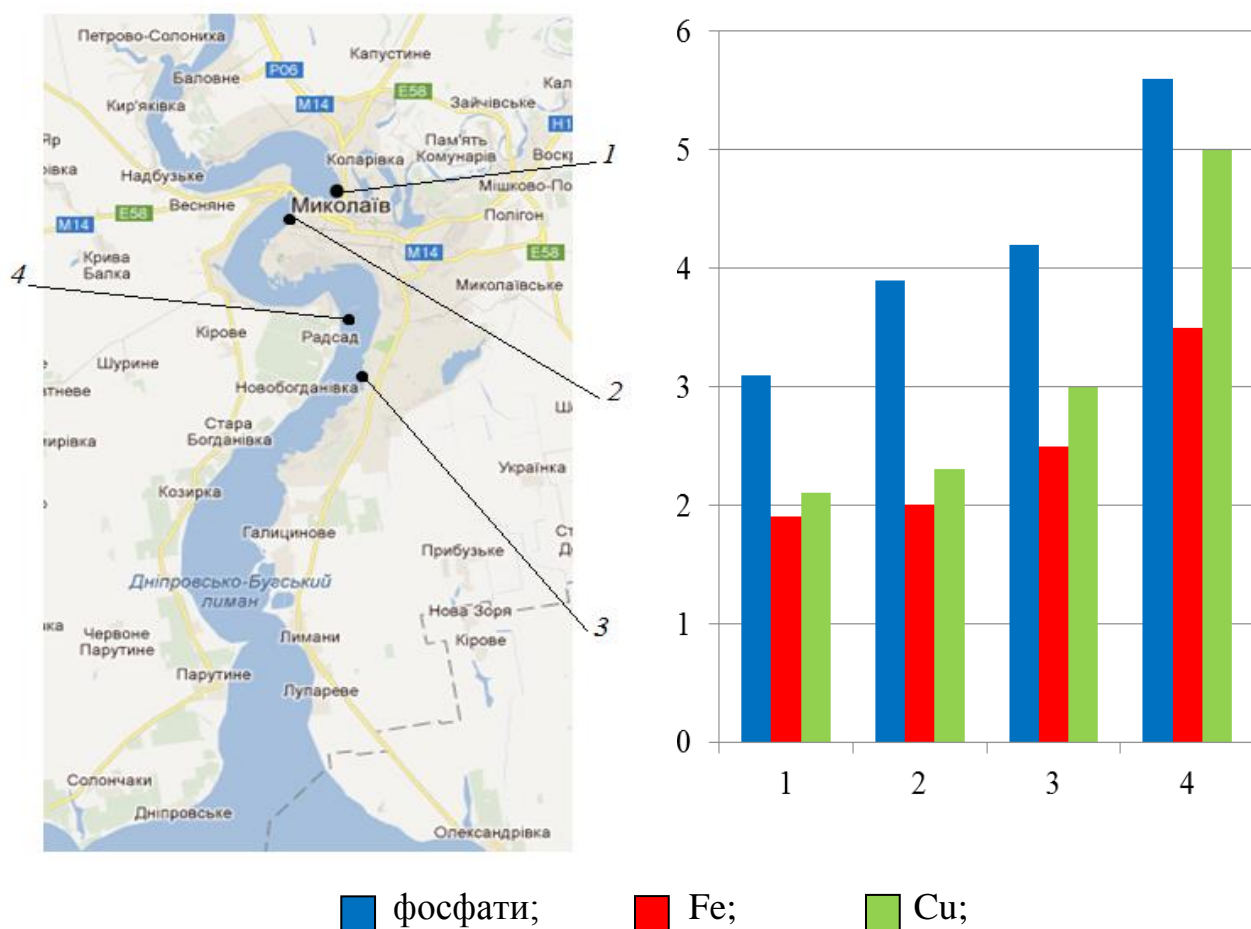


Рисунок 5.13 – Кратність перевищення значень ГДК гідрохімічних показників у місцях забору живих ресурсів у Бузькому лимані, зафіксованих у серпні 2010 р.: 1– район пляжу «Стрілка»; 2 – район Варварівського мосту; 3 - мікрорайон «Жовтневе»; 4 – район між селищами Мала Корениха та Радсад

Отже, замор водних живих ресурсів у Бузькому лимані став результатом дії низки факторів – природних (аномальне підвищення температури) та антропогенних (надходження у водойми у великих кількостях органічних та неорганічних речовин, зокрема й важких металів), які в сукупності призвели до наслідків непередбачуваного масштабу [470-472].

Замор у Миколаївській області спричинив значні екологічні та економічні наслідки для регіону, що підтверджує необхідність контролю за антропогенними чинниками даного явища, зокрема, за джерелами надходження у водойму органічних речовин, за скидом важких металів у водойми зі стічними водами.

5.2 Застосування іонообмінних та електрохімічних процесів для вилучення іонів важких металів із води

5.2.1 Визначення ефективності іонного обміну в процесах очищення води від іонів важких металів

Проблема забезпечення водою є однією з головних у світі та в Україні, зокрема. Це пов'язано як із кількістю води, так і з її якістю в природних водоймах. Скидання стічних вод промислових підприємств, об'єктів теплоенергетики, шахтних вод призводить до забруднення природних водойм [473]. Необхідність очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять іони важких металів, не викликає сумнівів. Важкі метали відносяться до найбільш токсичних забруднювачів, які здатні до накопичення в живих організмах. При міграції по трофічних ланцюгах їх концентрація збільшується на 2–3 порядки при переході на наступний рівень трофічного ланцюга. Якщо врешті решт важкі метали потрапляють в організм людини і перевищують межі допустимої концентрації, то вони можуть викликати серйозні розлади здоров'я. Тому питання очищення промислових стоків від іонів важких металів є достатньо актуальним.

Одним з оптимальних систем очищення р. Інгулець, є фітотехнології, зокрема, каскадний спосіб очистки забруднених вод (рис.1), запропонований вче-

ними Українського центру фітотехнологій для впровадження виявлення та ліквідації ВМ з водного середовища річок.

Основна ідея запропонованої технології заключається у використанні природних елементів захисту річок від забруднення та очистки води, які використовують для свого функціонування сонячну енергію та не потребують обслуговування. До таких елементів, в першу чергу, відноситься вища водна рослинність: комиш, рогіз, аїр та багато інших [15].

Процес очищення вод проходить наступним чином: з основного ставка (який потрібно очистити) в біоплато за допомогою насоса надходить вода з придонними відкладеннями. Вода, приносячи з собою велику кількість органіки, очищається механічно гравієм, повільно протікає через кореневу систему рослин, насичується киснем, при цьому повністю видаляються азот, кальцій, магній та інші елементи, а також пестициди, феноли, патогенна мікрофлора. Потім самопливом вода стікає в допоміжне водоймище (власне біоплато зі спеціальними рослинами і організмами) через вилив.

Це доводить, що багатofункціональна роль вищих водних рослин перешкоджає потраплянню забруднюючих речовин у воду і сприяє їх виведенню з неї. Технологія фітоочистки є актуальною для очищення екосистеми р. Інгулець від важких металів. У зв'язку з особливостями течії річки та наявності в неї необхідної рослинності (комиш звичайний та очерет звичайний) найбільш доцільно використовувати вертикальну систему фільтрації. Наявність у воді водоростей (нитчастих, хордових та ін.) підвищує ефективність очищення вод [15].

Також, закріплення шламонакопичувачів, що пилять, розглянутих на прикладі шламосховищ Миколаївського глиноземного заводу, посівом трав і посадкою рослинності дозволяє усунути вітрову ерозію, активізувати почвообразовательний процес поліпшити мікроклімат і екологічні умови рекультивованого шламосховища, а також водних ресурсів, як наземних, так і підземних. Найбільш доцільним і економічно вигідним для фіторекультивації шламосховищ МГЗ є створення чистих культур з очерету південного [17, 18].

Однак, ці технології, навіть у південному регіоні, не можуть використовуватися цілий рік, мають певні кліматичні та едафічні обмеження.

Радикально вирішити його можна за рахунок впровадження замкнених циркуляційних систем водокористування на промислових підприємствах [474]. Перспективним напрямком є застосування іонного обміну. Проте недостатня ефективність та недосконалість процесів регенерації іонообмінних матеріалів, складність переробки отриманих фільтратів стали головною перешкодою поширенню іонного обміну в практиці очистки стічних вод від іонів важких металів.

Відомо, що сильнокислотний катіоніт КУ–2–8 характеризується високою ємністю за катіонами, включаючи і катіони важких металів. Як видно з рис. 5.14 та 5.15 даний катіоніт має високу ємність при використанні як у сольовій, так і в кислій формі. Це дозволяє використовувати даний катіоніт для вилучення важких металів у слаболужному, нейтральному та кислому середовищах. У всіх випадках ємність іоніту за іонами важких металів перевищувала 2000 мг-екв/дм³.

Ефективно вилучає даний катіоніт із води іони важких металів із розчинів, що містять суміші металів (рис. 5.16, 5.17). Як видно з рис. 5.16, ємність катіоніту за сумою катіонів кадмію та цинку, кадмію та нікелю, цинку та нікелю, кадмію та міді сягала ~2000 мг-екв/дм³. При контролі концентрації окремо іонів міді та іонів інших металів було показано (рис. 5.17), що катіоніт КУ–2–8 має близьку ефективність за іонами міді, нікелю та цинку.

Проте, за іонами кадмію іоніт має меншу селективність у порівнянні з іонами міді. Як видно з рис. 5.17 (крива 4) на першому етапі сорбції іони кадмію та міді поглиналися майже повністю. Це обумовлене тим, що ємність іоніту на даному етапі була не заповнена повністю. Проте, у подальшому, при пропусканні 800 – 1000 см³ розчину мідь продовжувала сорбуватися, тоді як іони кадмію витіснялися з іоніту. Це призвело до підвищення концентрації на вихідній кривій сорбції кадмію (крива 4) до 31 – 35 мг-екв/дм³.

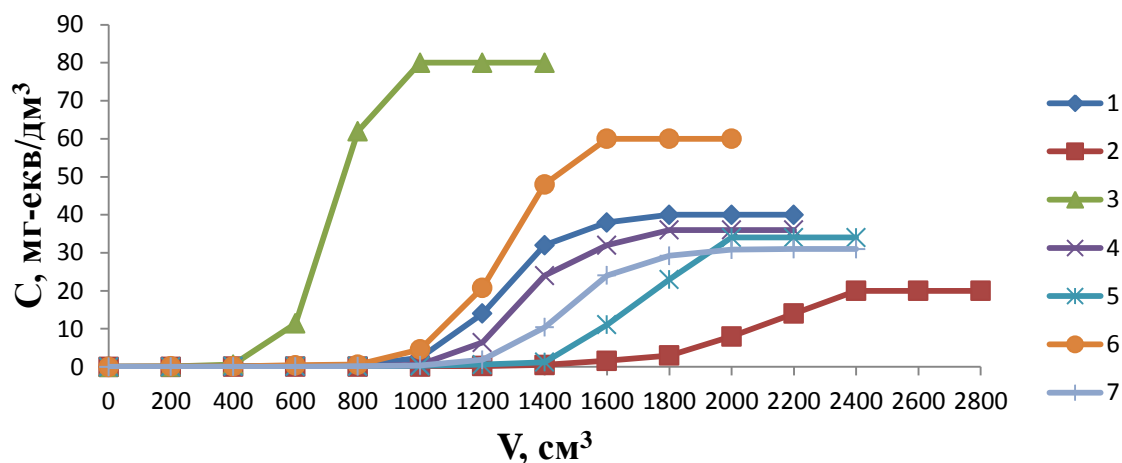


Рисунок 5.14 – Залежність вихідних концентрацій кадмію (1; 2), нікелю (3; 4), цинку (5) та міді (6; 7) при фільтруванні через катіоніт КУ–2–8 в Na^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) розчинів сульфатів даних металів з концентраціями, мг-екв/дм³: 1 – 40; 2 – 20; 3 – 80; 4 – 46; 5 – 34; 6 – 60; 7 – 31 (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 2607; 2 – 2124; 3 – 2459; 4 – 2248; 5 – 2694; 6 – 2345; 7 – 2110)

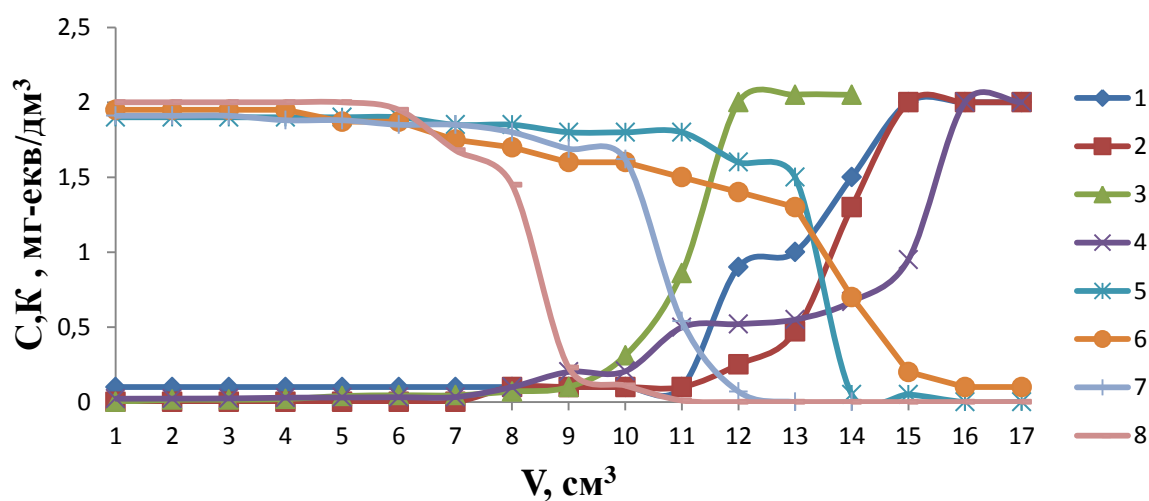


Рисунок 5.15 – Зміна вихідних концентрацій кадмію (1), нікелю (2), цинку (3), міді (4) та кислотності (5 – 8) розчинів, отриманих при фільтруванні 1Н розчинів сульфатів кадмію (1; 4), нікелю (2; 5), цинку (3; 6) та міді (4; 8) через катіоніт КУ–2–8 у кислій формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 2340; 2 – 2160; 3 – 2113; 4 – 2339)

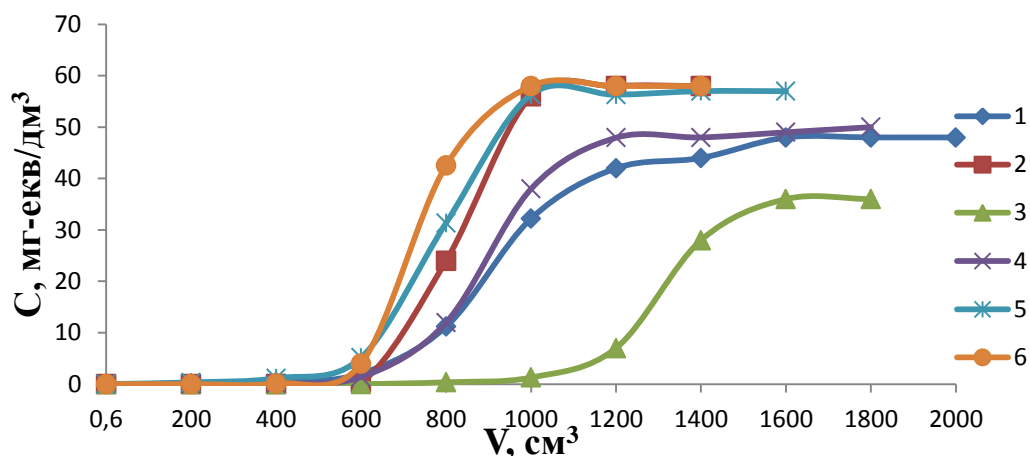


Рисунок 5.16 – Залежність вихідної концентрації кадмію та цинку (1), кадмію та нікелю (2), цинку та нікелю (3), кадмію та міді (4), міді та цинку (5), міді та нікелю (6) від пропущеного об'єму розчинів при фільтруванні через катіоніт КУ–2–8 в Na^+ -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) розчинів, що містять іони в концентраціях мг-екв/дм^3 : $\text{Cd}^{2+} - 18,0$, $\text{Zn}^{2+} - 30,0$ (1); $\text{Cd}^{2+} - 16,0$, $\text{Ni}^{2+} - 42,0$ (2); $\text{Zn}^{2+} - 14,0$; $\text{Ni} - 22,0$ (3); $\text{Cu}^{2+} - 32$, $\text{Cd}^{2+} - 18,0$ (4); $\text{Zn}^{2+} - 14$, $\text{Cu}^{2+} - 33$ (5); $\text{Cu}^{2+} - 32$, $\text{Zn}^{2+} - 35$ (6) (ПОДС, мг-екв-дм^3 : 1 – 2041; 2 – 1997; 3 – 2153; 4 – 2037; 5 – 2099; 6 – 2286)

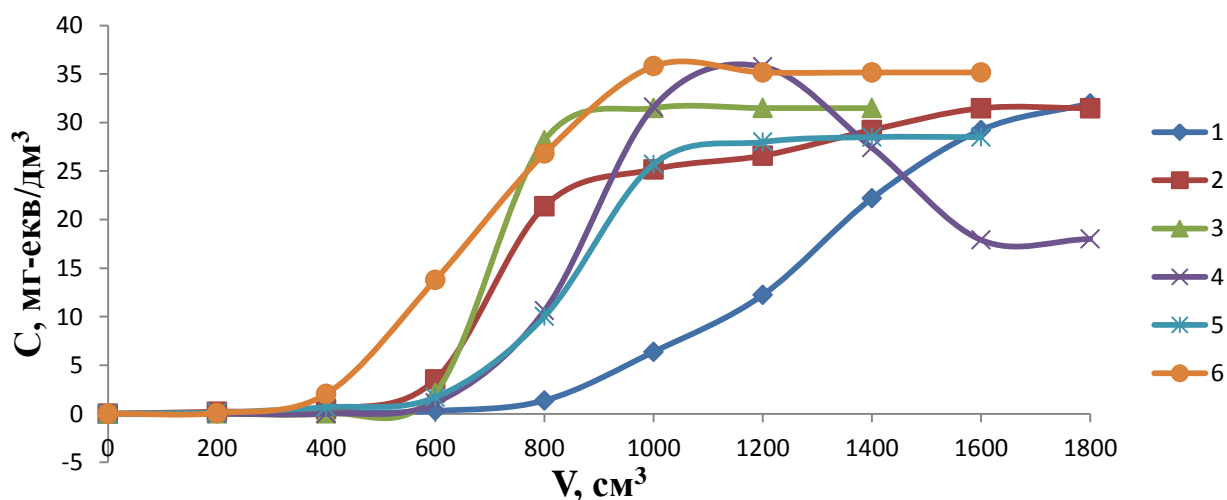


Рисунок 5.17 – Залежність вихідних концентрацій міді (1; 2; 3), кадмію (4), цинку (5) та нікелю (6) при фільтруванні через катіоніт КУ–2–8 в Na^+ -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) від пропущеного об'єму розчинів, що містять суміші іонів міді та кадмію (1;4), міді та цинку (2;5), міді та нікелю (3; 6) у концентраціях, мг/дм^3 : $\text{Cu}^{2+} - 1016$, $\text{Cd}^{2+} - 1012$ (1; 4); $\text{Cu} - 1000$, $\text{Zn} - 933$ (2; 5); $\text{Cu}^{2+} - 1000$, $\text{Ni}^{2+} - 1033$ (3; 6) (ПОДС, мг-екв/дм^3 : 1 - 1841; 2 - 1147; 3 - 955; 4 - 197; 5 - 952; 6 - 1332)

Це було можливе лише за рахунок десорбції раніше сорбованих іонів кадмію, що витіснялись з іоніту іонами міді. У подальшому, коли основна маса сорбованих іонів кадмію була витіснена, їх концентрація у вихідному розчині знизилась до початкового рівня – 18 мг-екв/дм³. При цьому повна обмінна динамічна ємність іоніту за міддю сягала 1841 мг-екв/дм³, а за кадмієм всього 197 мг-екв/дм³.

Проте, різниця у селективності катоніту КУ–2–8 за даними катіонами при досліджуваному діапазоні концентрацій була недостатньою для ефективного їх розділення у процесі сорбції.

Відомо, що селективність катіонітів за двохзарядними катіонами, головним чином, залежить від радіусу гідратованого катіону. Тому селективність більшості катіонітів за іонами кальцію близька до їх селективності за іонами важких металів, таких як мідь, цинк, нікель, так як радіуси їх гідратних оболонок досить близькі між собою.

Також відомо, що слабокислотні катіоніти є більш селективними до іонів важких металів, у порівнянні з кальцієм. Тому у подальшому, крім сильнокислотного катіоніту КУ-2-8, використовували слабокислотний катіоніт DOWEX MAC–3.

За рівної селективності іонітів за різними іонами, головним чинником, що впливає на іонообмінне вилучення важких металів з води, є рівень їх концентрацій та вміст іонів жорсткості у воді. За низьких концентрацій іонів важких металів вилучення їх із води з високим рівнем жорсткості буде неефективним. Це ж стосується й іонів міді. Проте, при іонообмінному пом'якшенні води цілком можливе і вилучення іонів міді з води, хоча ємності іоніту за міддю будуть далекими від максимальних [475].

Як видно з результатів, наведених на рис. 5.18, при концентрації міді в артезіанській воді на рівні 1,234 мг-екв/дм³, що в 4,5 раз нижче, в порівнянні із концентрацією іонів жорсткості, обмінна ємність слабокислотного катіоніту DOWEX MAC–3 по міді досягає 1548 та 1733 мг-екв/дм³, що лише у ~ 2 рази нижче його ємності за іонами жорсткості (відповідно 3095 та 3620 мг-екв/дм³).

У цілому даний іоніт характеризується високою ємністю [441] в сольовій формі. У даному випадку він сорбує мідь при концентрації 3,32 мг-екв/дм³ (рис. 5.18, крива 2). В кислій формі він сорбує катіони лише за наявності гідрокарбонат-аніонів (за високої лужності води).

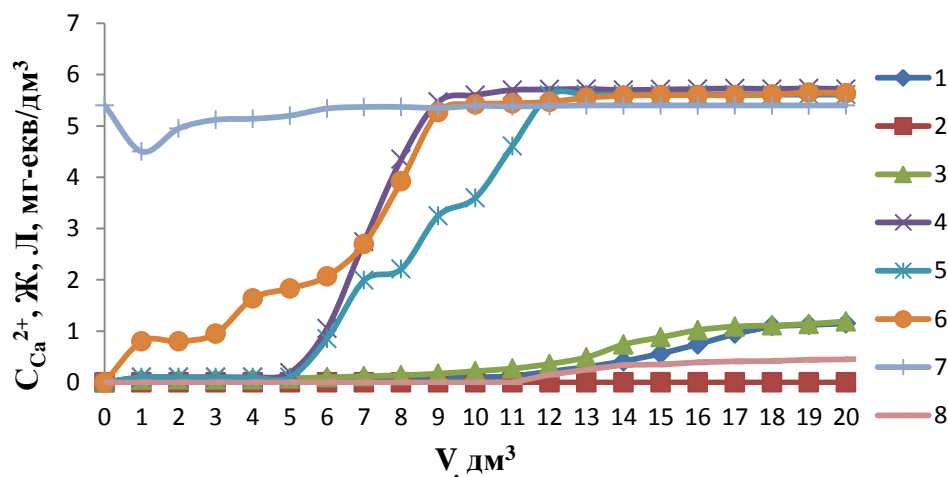
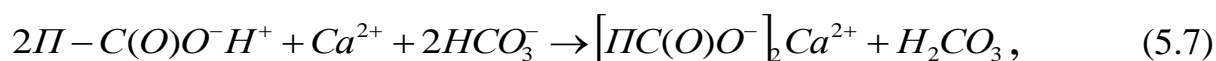
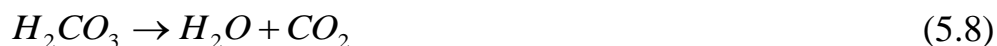


Рисунок 5.18 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2; 3), жорсткості (4; 5; 6), лужності (7; 8) від пропущеного об'єму артезіанської води ($J = 5,6$ мг-екв/дм³, $L = 5,4$ мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}} = 4,7$ мг-екв/дм³; $C_{Mg^{2+}} = 0,9$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 82$ мг/дм³) з концентрацією іонів міді 39,24 мг/дм³ (1; 3; 4; 6; 7) та 3,32 мг/дм³ (2; 5; 8) через катіоніт Dowex-МАС-3 в Na^+ (1; 2; 4; 5; 7) та H^+ (3; 6; 8) формі ($V_i = 10$ см³) (ОДЄ₁ = 1733 мг-екв/дм³; ОДЄ₂ = 207 мг-екв/дм³; ОДЄ₃ = 1548 мг-екв/дм³; ОДЄ₄ = 3620 мг-екв/дм³; ОДЄ₅ = 4458 мг-екв/дм³; ОДЄ₆ = 3095 мг-екв/дм³)

Пов'язано це з тим, що при сорбції катіонів на катіоніті в кислій формі відбувається підкислення води. За наявності гідрокарбонат-аніонів протони зв'язуються з утворенням вугільної кислоти, яка надалі виділяється у вигляді СО₂. За відсутності гідрокарбонатів при сорбції катіонів металів підкислення розчину відбувається до тих пір, поки за низьких значень рН дисоційовані карбонильні групи катіоніту не перейдуть в асоційовану форму, яка неактивна при іонному обміні.



де П - полімерний залишок.



Саме це забезпечує досить глибоку декарбонізацію води (рис. 5.18, крива 5) та її підкислення (рис. 5.19, крива 1) при фільтруванні через даний катіоніт у кислій формі.

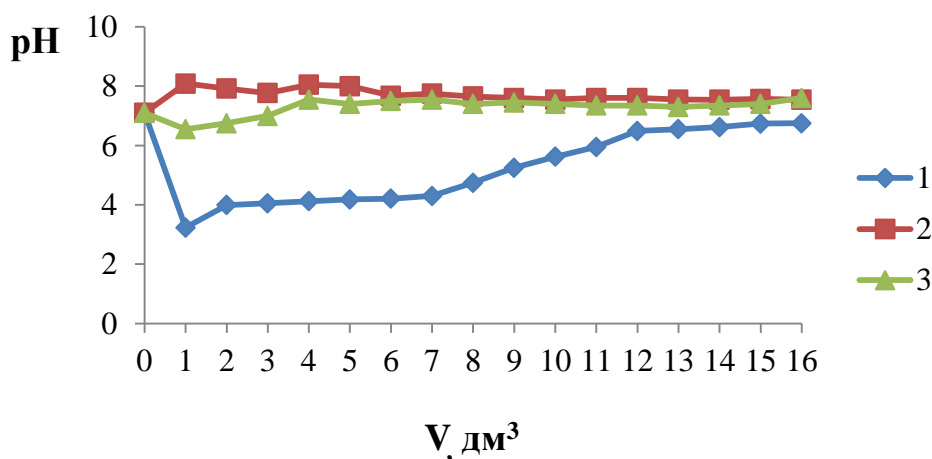
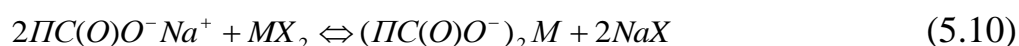


Рисунок 5.19 – Зміна pH середовища водопровідної води ($\mathcal{K} = 4,8$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 3,6$ мг-екв/дм³; $[Mg^{2+}] = 1,2$ мг-екв/дм³; $L = 4,8$ мг-екв/дм³) в залежності від об'єму, пропущеного через катіоніт Dowex MAC-3 в H^+ -формі ($V_i=10$ см³) (1), КУ-2-8 в Na^+ -формі ($V_i=10$ см³) (2), та послідовно через катіоніт Dowex MAC-3 в H^+ -формі ($V_i=10$ см³) та катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі ($V_i=10$ см³) (3)

У цілому для води із лужністю, близькою до жорсткості (рис. 5.18), відмічено достатньо високу ємність іоніту як за іонами міді, так і за іонами жорсткості. Але через підкислення розчину та зниження ступеня дисоціації карбоксильних груп катіоніту його ємність за даними іонами дещо нижча, у порівнянні з іонітом у сольовій формі, іонний обмін на якому протікає за реакцією (5.10):



де $M - Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$; $X - \text{аніон}(Cl^{-}, HCO_3^{-})$

Перевагою слабокислотного катіоніту є висока ефективність його регенерації в кислому середовищі [441, 439], що підтверджують результати, наведені на рис. 5.20.

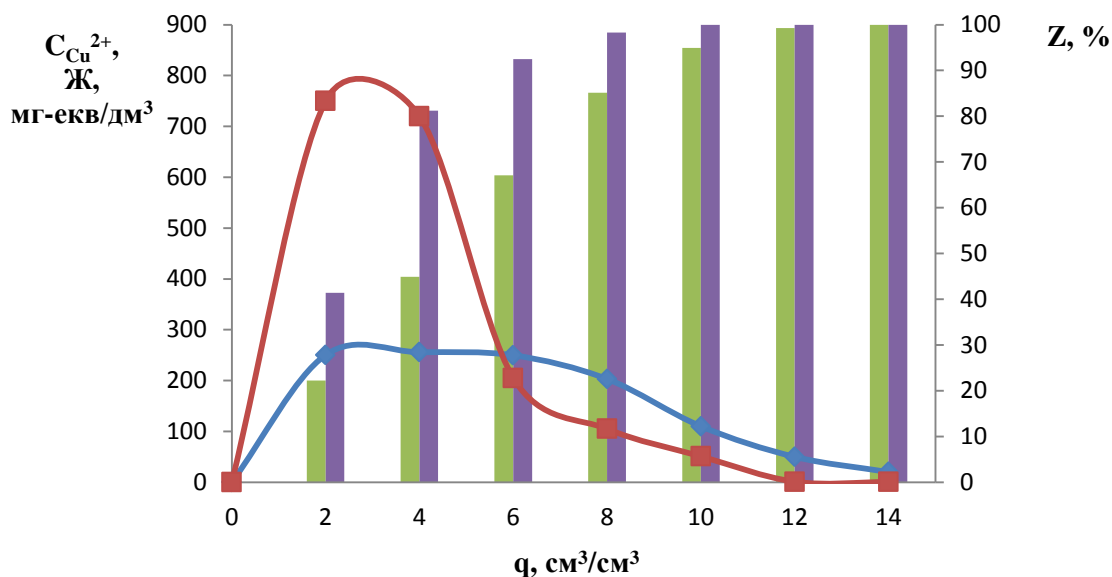


Рисунок 5.20 – Залежність концентрації іонів міді (1) та іонів жорсткості (2), ступеня десорбції іонів міді (3) та іонів жорсткості (4) від питомої витрати 1Н розчину соляної кислоти через слабокислотний катіоніт Dowex MAC-3 ($V_i=10 \text{ см}^3$) в Cu^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -формі

Як видно з рисунку, основна кількість міді та іонів жорсткості десорбується при питомій витраті регенераційного розчину 8 см^3 на см^3 іоніту. При цьому у перших пробах сумарний вміст катіонів у мг-екв у розчині дорівнював його кислотності. Тобто регенерація іоніту відбувається при незначному надлишку кислого реагенту. Це пов'язано з тим, що в кислому середовищі карбоксильні групи іоніту переходять в асоційовану форму, що сприяє десорбції катіонів металів. Проте, як і більшість слабокислотних катіонітів [476], даний катіоніт в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Cu^{2+} - формі не регенерується сольовими розчинами ($NaCl, Na_2SO_4$ і

т.п.) незалежно від їх концентрацій. Це стосується й інших дво- та трьохзарядних катіонів, сорбованих на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3.

Головним недоліком даного катіоніту є те, що при використанні його для пом'якшення води в кислій формі відбувається її підкислення. З одного боку, це забезпечує її повну декарбонізацію та високу стабільність щодо карбонатних відкладень. З другого, - підкислена вода є корозійно-активною і не придатною для використання в більшості технологічних процесів. А використання катіоніту в сольовій (Na^+) формі ускладнюється тим, що його переведення в Na^+ -форму при регенерації можливе лише при послідовній обробці розчином кислоти та лугу, що не є технологічним.

Відомо, що високу ефективність при катіонному пом'якшенні води забезпечує катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі. Як показали наші дослідження (рис. 5.21), даний катіоніт, поряд із пом'якшенням води, забезпечує досить ефективне вилучення іонів міді. І хоча він за іонами міді та іонами жорсткості має дещо меншу ємність у порівнянні зі слабокислотним катіонітом DOWEX MAC-3, перевагою його є простота регенерації, доступність та відносно невисока ціна.

Як видно з рис. 5.21, катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі забезпечує ефективне пом'якшення води в присутності іонів міді. Повна обмінна динамічна ємність (ПОДЄ) іоніту за іонами жорсткості склала 2947 мг-екв/дм³. За міддю його ємність склала всього 179 мг-екв/дм³. Проте в усіх пробах концентрація міді після катіоніту не перевищувала 0,28 мг/дм³ при початковій концентрації 5,3 мг/дм³. Очевидно, що і за умов, коли іоніт перейшов в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -форму він іще міг певний час сорбувати іони міді. Адже відомо, що даний іоніт сорбує іони міді в Ca^{2+} -формі [477]. Проте, за таких низьких концентрацій іонів міді до встановлення динамічної рівноваги за іонами міді потрібно було б пропускати десятки кубічних дециметрів води при об'ємі іоніту всього 10 см³. Даний дослід показує, що катіоніт КУ-2-8 сорбує іони міді з води навіть за її низьких концентрацій при жорсткості 4,8 мг-екв/дм³. Ефективного вилучення іонів міді на катіоніті КУ-2-8 було досягнуто і при використанні модельного розчину з концентрацією 62 мг/дм³ за іонами міді (рис. 5.22).

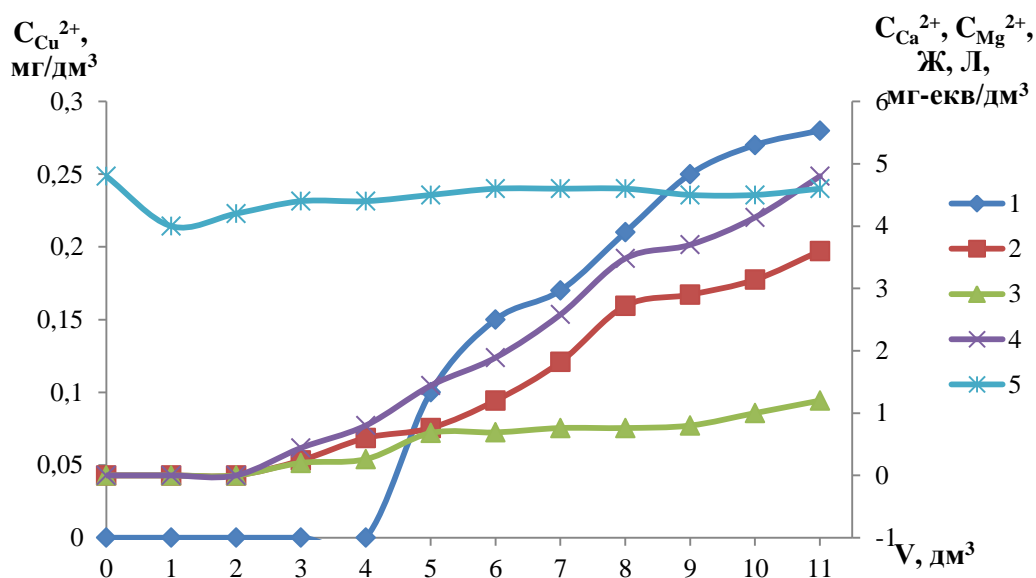


Рисунок 5.21 – Залежність залишкової концентрації міді (1), кальцію (2), магнію (3), жорсткості (4), лужності (5) розчину міді у водопровідній воді ($\mathcal{K} = 4,8$ мг-екв/дм³; $C_{Ca}^{2+} = 3,6$ мг-екв/дм³; $C_{Mg}^{2+} = 1,2$ мг-екв/дм³; $\mathcal{L} = 4,8$ мг-екв/дм³, $C_{Cu}^{2+} = 5,3$ мг/дм³) від пропущеного об'єму розчину через катіоніт КУ–2–8 в Na^+ формі ($V_i = 10$ см³) (ОДС₁ = 179 мг-екв/дм³; ПОДС₂ = 2262 мг-екв/дм³; ПОДС₃ = 685 мг-екв/дм³; ПОДС₄ = 2947 мг-екв/дм³)

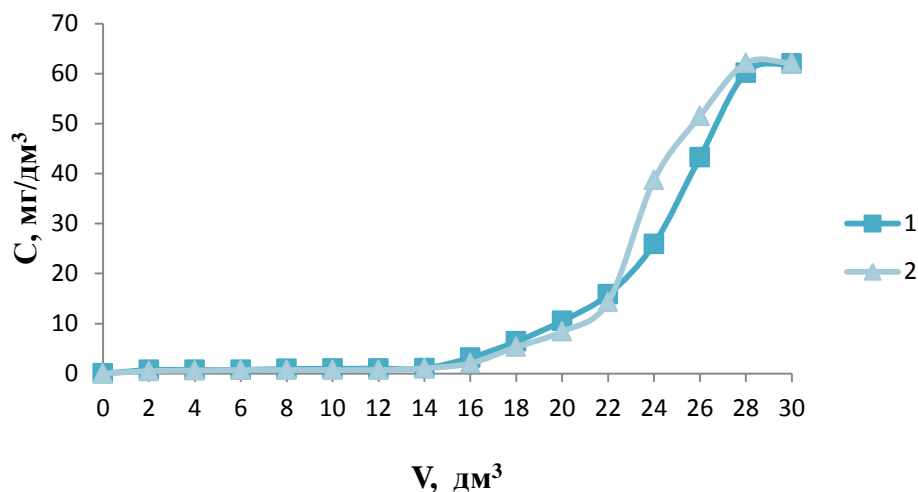


Рисунок 5.22 – Вихідні криві сорбції іонів міді на катіоніті КУ–2–8 ($V_i = 20$ см³) в H^+ - (1) та Na^+ - (2) формі з модельного розчину $CuSO_4$ ($Cu^{2+} = 62,0$ мг/дм³) (ПОДС₁ = 2193 мг-екв/дм³; ПОДС₂ = 2252 мг-екв/дм³)

Як видно з рисунку, при використаній кількості іоніту 20 см^3 іони міді вилучаються досить ефективно з води, проте їх проскок при одноступеневому катіонуванні складає $0,5\text{--}0,7 \text{ мг/дм}^3$. Повна обмінна динамічна ємність (ПОДЄ) катіоніту в кислій формі сягає 2193 мг-екв/дм^3 , в сольовій формі – 2252 мг-екв/дм^3 . До проскоку концентрації міді на рівні 10 мг/дм^3 обмінна динамічна ємність (ОДЄ) іоніту в кислій формі сягає 1910 мг-екв/дм^3 , в сольовій формі – 1920 мг-екв/дм^3 . Концентрацію іонів міді на рівні 10 мг/дм^3 вибрали як допустиму, тому що такий рівень її концентрації допускається у ваннах промивки деталей після нанесення покриття. При перевищенні даної концентрації на виході із фільтру його необхідно відключати на регенерацію.

Про ефективність регенерації катіоніту КУ–2–8 у Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} - та Cu^{2+} - формі можна судити за результатами наведених на рисунках 5.23 та 5.24. Як видно з рис. 5.23, концентрації іонів важких металів у процесі регенерації знижуються з $400\text{--}600 \text{ мг-екв/дм}^3$ до $54\text{--}64 \text{ мг-екв/дм}^3$ при зростанні кислотності з $0,47 \text{ мг-екв/дм}^3$ до $1,2 \text{ мг-екв/дм}^3$.

При використанні проб регенераційних розчинів з концентрацією $50\text{--}150 \text{ мг-екв/дм}^3$ повторно для регенерації на наступній стадії ($\sim 50\%$ від використаного об'єму кислоти) і при застосуванні розчинів 5% -ї кислоти на другій стадії регенерації можна отримувати розчини важких металів із концентрацією $200\text{--}300 \text{ мг-екв/дм}^3$ ($10\text{--}20 \text{ г/дм}^3$) із кислотністю $\sim 1 \text{ г-екв/дм}^3$. Це необхідно враховувати при виборі методу переробки відпрацьованих регенераційних розчинів.

У цілому, застосування 5% сірчаної кислоти дозволяє досягти ступеня регенерації катіоніту на рівні $80\text{--}90\%$. Цікаво відмітити, що при десорбції суміші іонів кадмію та цинку, кадмію та нікелю, цинку та нікелю при використанні 5% -го розчину сірчаної кислоти було досягнуто ступеня десорбції важких металів на рівні $96\text{--}99\%$ (рис. 5.25).

При цьому кращі результати було отримано при десорбції іонів з іонітів, на яких було сорбовано, крім інших, іони кадмію.

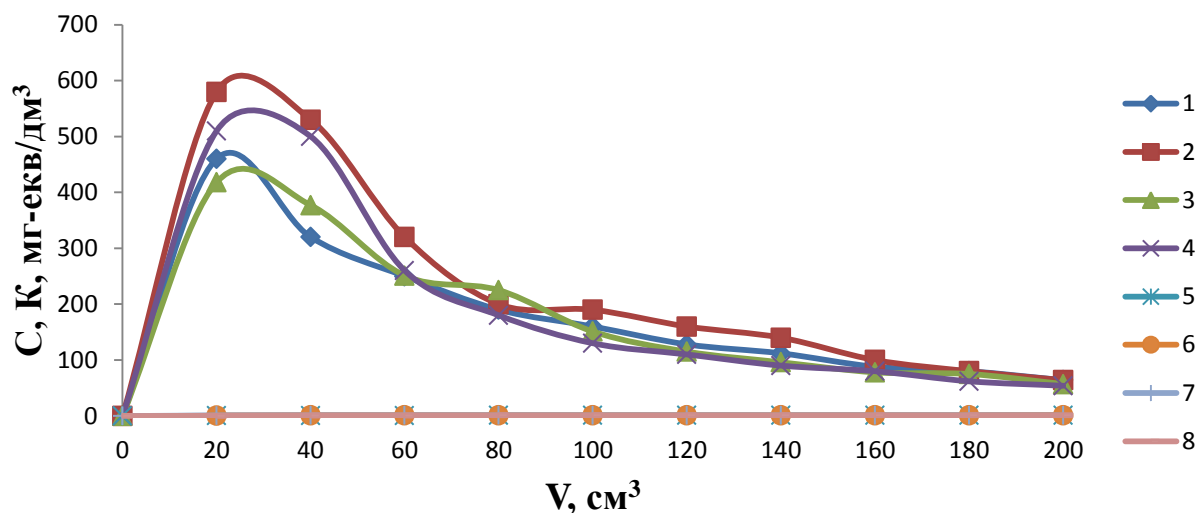


Рисунок 5.23 – Залежність концентрації іонів кадмію (1), цинку (2), міді (3), нікелю (4), кислотності розчинів (5, 6, 7, 8) при регенерації катіоніту КУ-2-8 у Cd^{2+} - (1;5), Zn^{2+} - (2; 6), Cu^{2+} - (3;7) , Ni^{2+} - (4; 8) формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) 5 %-ю сірчаною кислотою

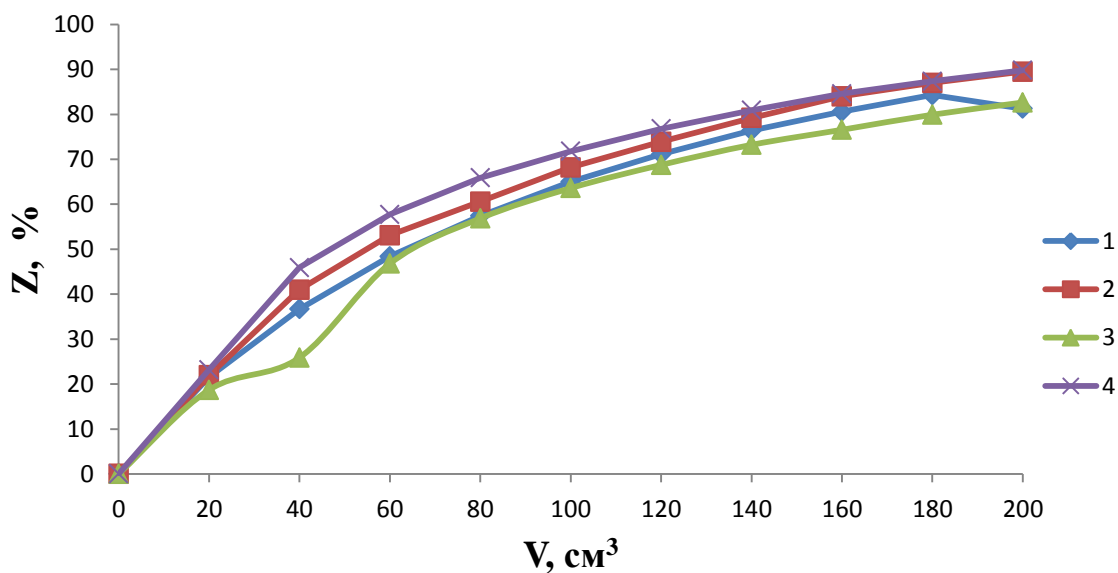


Рисунок 5.24 – Зміна ступеню десорбції кадмію (1), цинку (2), міді (3), нікелю (4) із об'ємом пропущеного регенераційного розчину (5 %-ї H_2SO_4) через катіоніт КУ-2-8 у Cd^{2+} - (1), Zn^{2+} - (2), Cu^{2+} - (3), Ni^{2+} - (4) формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

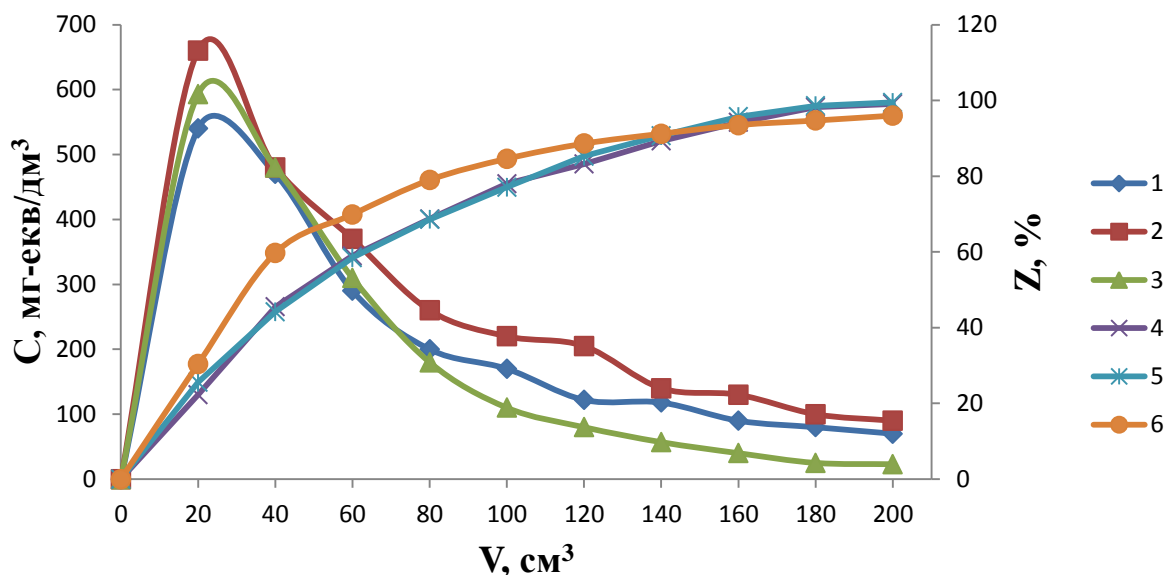


Рисунок 5.25 – Залежність вихідної концентрації іонів кадмію та цинку (1), кадмію та нікелю (2), цинку і нікелю (3), ступеня регенерації катіоніту КУ–2–8 у Cd^{2+} -, Zn^{2+} - (4), Cd^{2+} -, Ni^{2+} - (5), Zn^{2+} -, Ni^{2+} - (6) формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) від пропущеного об'єму 5 %-го розчину сірчаної кислоти

Отже, суміші іонів важких металів при кислотній регенерації вимиваються з катіоніту КУ–2–8 не гірше, ніж з іонітів з сорбованим одним видом іонів.

Це підтверджують і результати, наведені на рисунках 5.26 та 5.27. У даному випадку показано, що краще з катіоніту КУ–2–8 десорбуються іони кадмію, цинку та міді, суміші міді з цинком та нікелем. Хоча в цілому ефективність регенерації була високою, а ступінь десорбції металів сягав 81 – 99 %.

Слід відмітити, що різниця в селективності катіоніту КУ–2–8 за двозарядними катіонами важких металів була не настільки суттєвою, щоб їх можна було розділяти у процесі регенерації катіоніту. Це видно по кривих десорбції міді і кадмію (рис. 5.26, крива 1; 4). Мідь і кадмій вимивалися з катіоніту практично одночасно у кількостях, еквівалентних кількості сорбованих іонів.

Дещо більш ефективно відбувалася регенерація катіоніту від катіонів важких металів при використанні розчинів соляної кислоти.

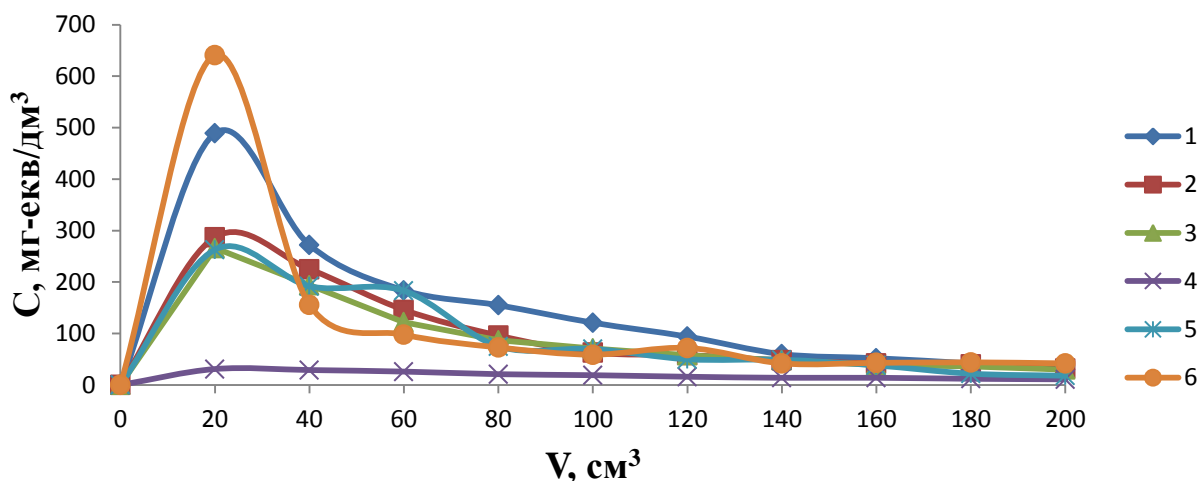


Рисунок 5.26 – Зміна вихідної концентрації іонів міді (1; 2; 3), кадмію (4), цинку (5) та нікелю (6) від пропущеного об'єму 5 %-го розчину сірчаної кислоти через катіоніт КУ–2–8 у Cd^{2+} -, Cu^{2+} - (1; 4), Cu^{2+} -, Zn^{2+} - (2; 5) та Cu^{2+} -, Ni^{2+} - (6) формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

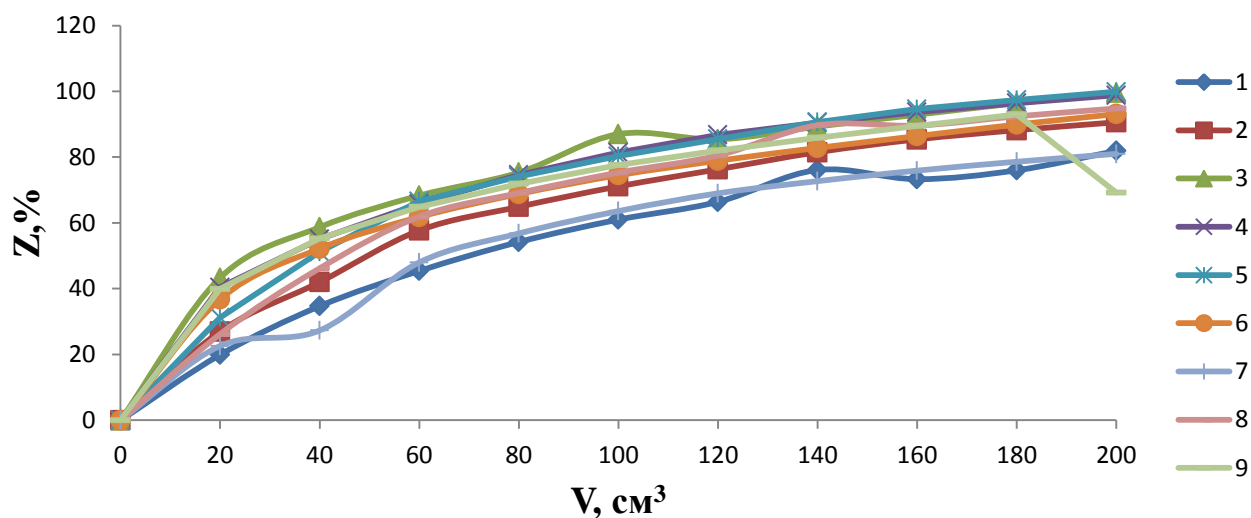


Рисунок 5.27 – Залежність ступеня десорбції міді (1; 2; 3), кадмію (4), цинку (5), нікелю (6), сумарної десорбції міді та кадмію (7), міді та цинку (8), міді та нікелю (9) від пропущеного об'єму розчину 5 %-ї сірчаної кислоти через катіоніт КУ–2–8 у Cu^{2+} -, Cd^{2+} - (1; 4; 7), Cu^{2+} -, Zn^{2+} - (2; 5; 8) та Cu^{2+} -, Ni^{2+} - (3; 6; 9) формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Зазвичай соляну кислоту рідко використовують для регенерації катіонітів, на яких сорбовані іони важких металів. Пов'язане це із складністю переробки солянокислих розчинів іонів важких металів у порівнянні з сірчаноокислими розчинами. Однак, враховуючи те, що до сьогодні далеко не всі проблеми вирішені при переробці сірчаноокислих розчинів, які містять іони важких металів, було детально вивчено процеси їх десорбції із сильноокислотного катіоніту при використанні розчинів соляної кислоти. Результати представлено на рисунках 5.28 – 5.31. Концентрацію соляної кислоти змінювали з 3 до 10 %. В усіх випадках ефективність регенерації зростала із підвищенням концентрації та витрат розчину кислоти. При питомій витраті розчину кислоти (q_n) 15 об'ємів на 1 об'єм іоніту було досягнуто повного відновлення ємності іоніту. При $q_n = 5$ для кадмію ступінь регенерації (Z) 98 % був лише при використанні 3 %-го розчину кислоти. В усіх інших випадках $Z = 100$ %. Для нікелю та цинку при $q_n = 5$ $Z = 100$ % лише для 10 %-ї соляної кислоти.

Для 3 % кислоти $Z = 82$ % для нікелю та 84 % для цинку. Для 5 та 8 %-них розчинів HCl ступінь десорбції обох металів перевищував 92 %.

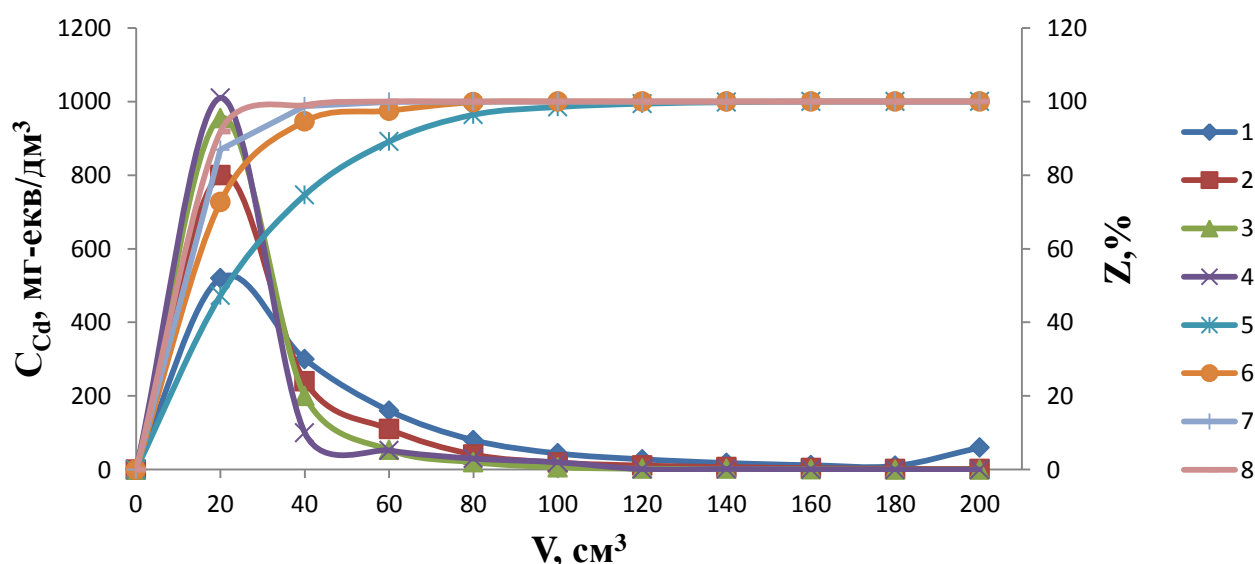


Рисунок 5.28 – Залежність вихідної концентрації кадмію (1; 2; 3; 4) та ступеня десорбції кадмію (5; 6; 7; 8) з катіоніту КУ–2–8 ($V_i = 20$ см³) від витрати розчину HCl концентрацією, %: 3 – (1; 5), 5 – (2; 6), 8 – (3; 7), 10 – (4; 8)

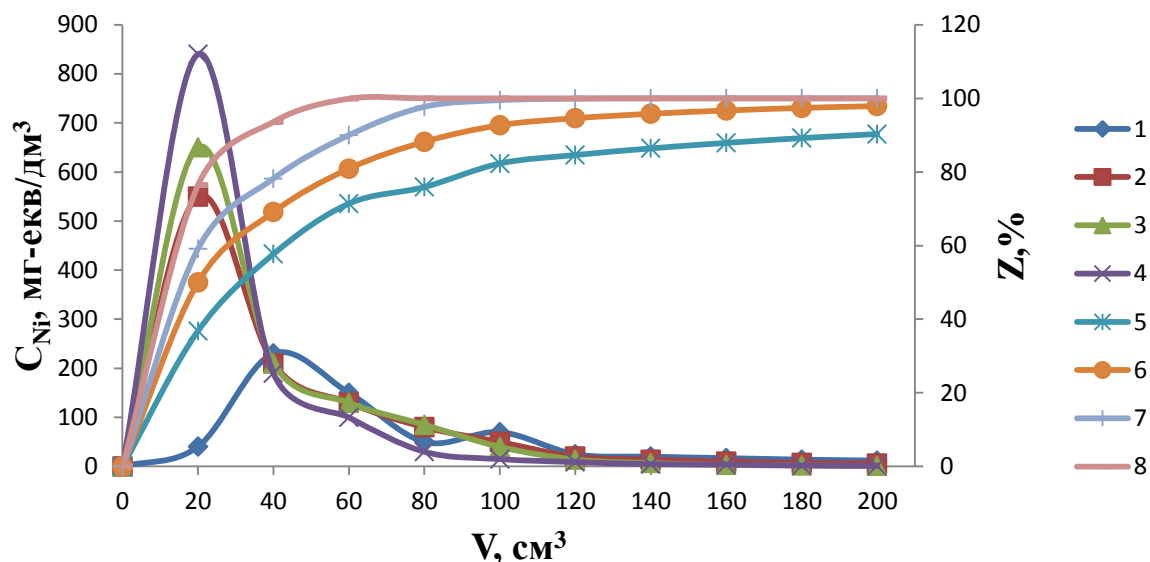


Рисунок 5.29 – Залежність вихідної концентрації іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та ступеня їхньої десорбції (5; 6; 7; 8) з катіоніту КУ–2–8 у Ni^{2+} -формі ($V_i = 20$ см³) від витрати розчину соляної кислоти концентрацією, %: 3 – (1; 5), 5 – (2; 6), 8 – (3; 7), 10 – (4)

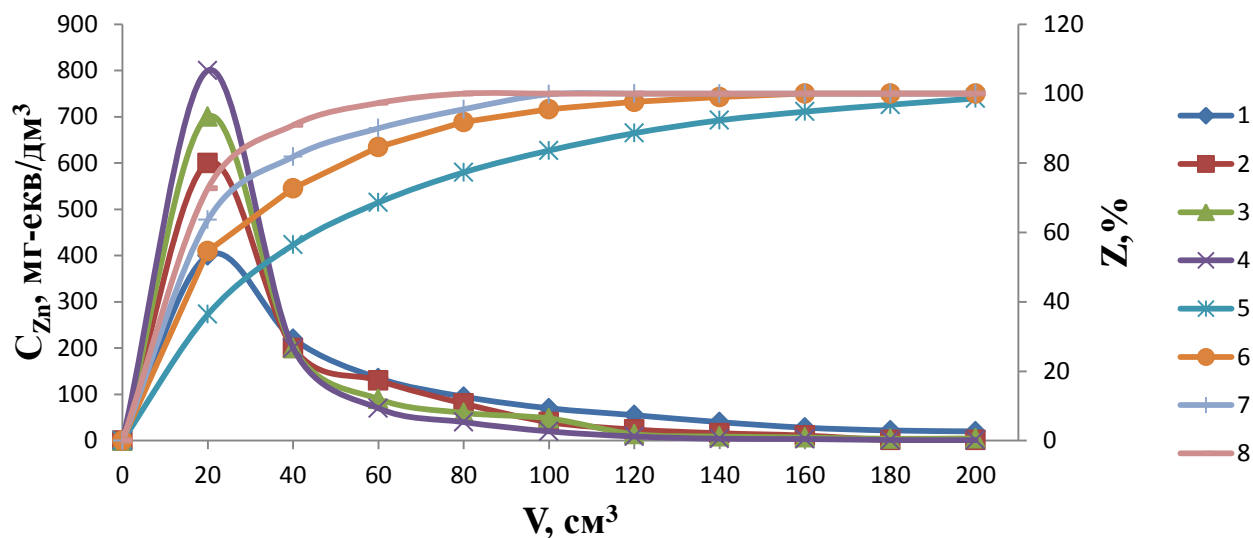


Рисунок 5.30 – Залежність вихідної концентрації іонів цинку (1; 2; 3; 4) та ступеня їхньої десорбції (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчину соляної кислоти концентрацією, %: 3 – (1; 5), 5 – (2; 6), 8 – (3; 7), 10 – (4; 8) через катіоніт КУ–2–8 у Zn^{2+} -формі ($V_i = 20$ см³)

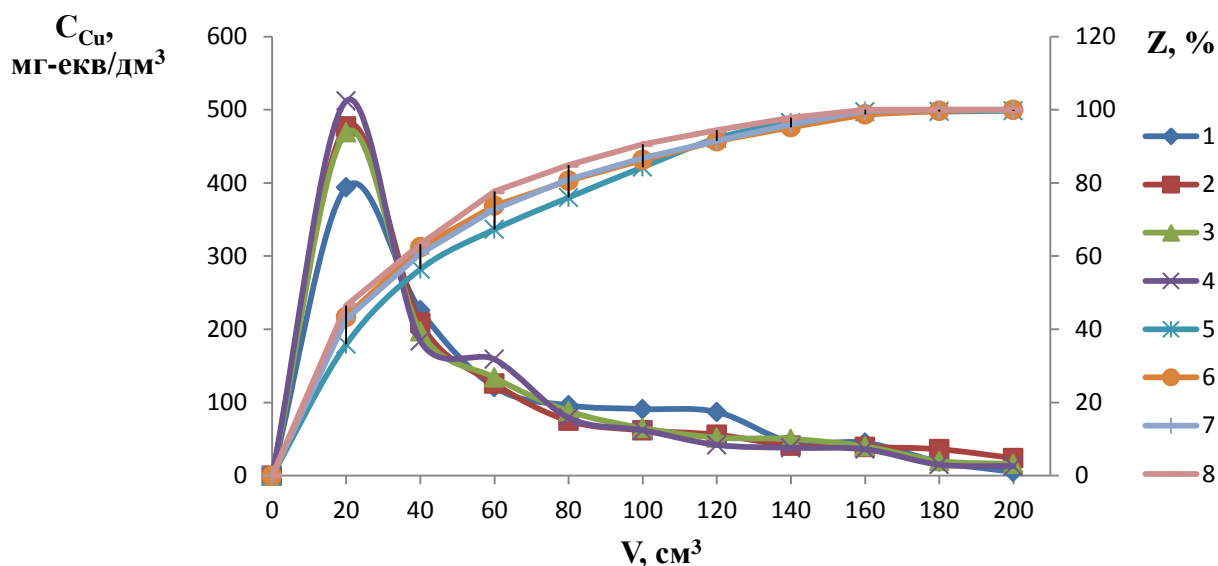


Рисунок 5.31 – Зміна вихідної концентрації іонів міді (1; 2; 3; 4) та ступеня їхньої десорбції (5; 6; 7; 8) з катіоніту КУ–2–8 у Cu^{2+} -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) в залежності від пропущеного об'єму розчину соляної кислоти концентрацією, %: 3 – (1; 2), 5 – (3; 4); 8 – (5; 6); 10 – (7; 8)

Використовуючи підходи повного факторного експерименту методом найменших квадратів вивели рівняння регресії, які дозволяють встановити зв'язок між концентрацією вихідних розчинів соляної кислоти, витратою цих розчинів при регенерації катіоніту КУ–2–8 в Ni^{2+} - та Zn^{2+} -формах та концентрацією нікелю або цинку в регенераційних розчинах. Для нікелю рівняння має вигляд:

$$y = \exp(5,01445 - 0,0072568 \cdot V + 0,2164 \cdot C - 0,0030952 \cdot C \cdot V) \quad (5.10)$$

Графічне зображення наведене на рис. 5.32.

Для випадку регенерації іоніту у Zn^{2+} формі рівняння регресії має вигляд:

$$y = \exp(7,0660125 - 0,02539 \cdot V - 0,0829 \cdot C - 0,002135 \cdot C \cdot V + 0,0000515 \cdot V^2 + 0,01136 \cdot C^2) \quad (5.11)$$

Графічне зображення результатів ПФП наведене на рис. 5.33.

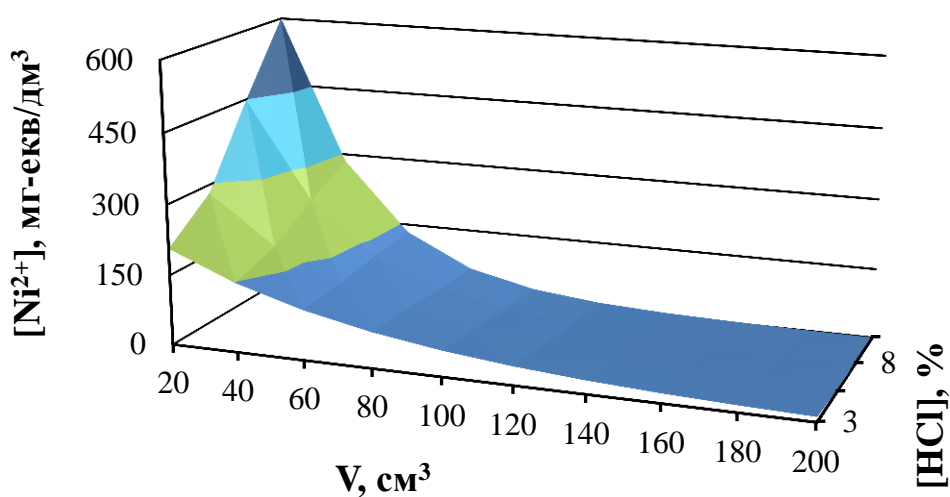


Рисунок 5.32 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 , отриманих при регенерації катіоніту КУ–2–8 у Ni^{2+} -формі

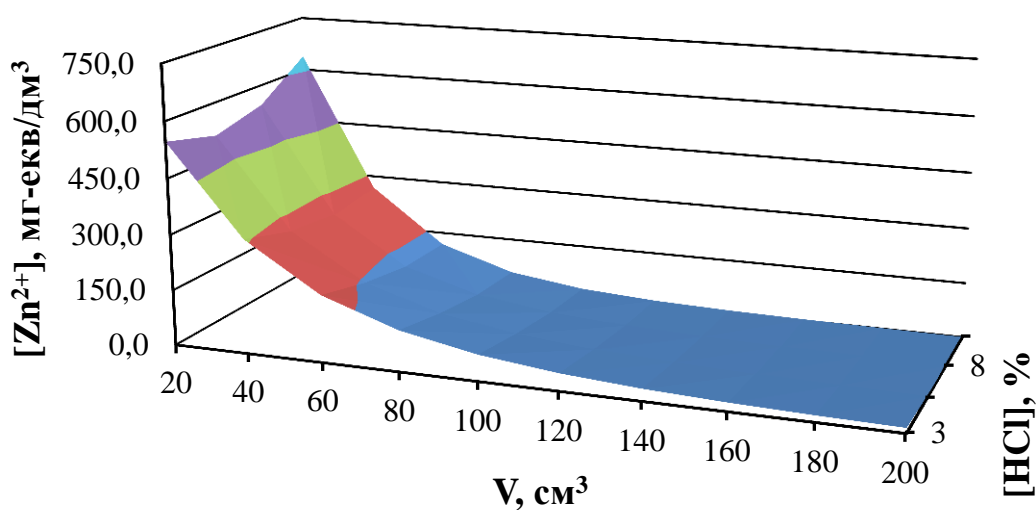


Рисунок 5.33 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 , отриманих при регенерації катіоніту КУ–2–8 в Zn^{2+} -формі

Як видно з рисунків 5.32 та 5.33, концентрація іонів металів у регенераційних розчинах зростає при підвищенні концентрації соляної кислоти при збільшенні об'ємів пропущених розчинів.

Дещо нижчими були результати з десорбції іонів міді розчинами соляної кислоти. Проте, при $q_n = 7$ ступінь регенерації катіоніту був $>95\%$ при всіх використаних концентраціях кислоти.

Про ефективність регенерації катіоніту КУ–2–8 у Cu^{2+} -формі розчинами сірчаної кислоти різної концентрації та розчинами сульфату натрію можна судити за результатами, наведеними на рисунках 5.34, 5.35.

Як видно з рисунків, ступінь десорбції міді зростає зі збільшенням питомої витрати регенераційного розчину (q , см^3 розчину на см^3 іоніту). Причому найвищі концентрації міді спостерігаються у перших 4-х-5-ти пробах регенераційного розчину.

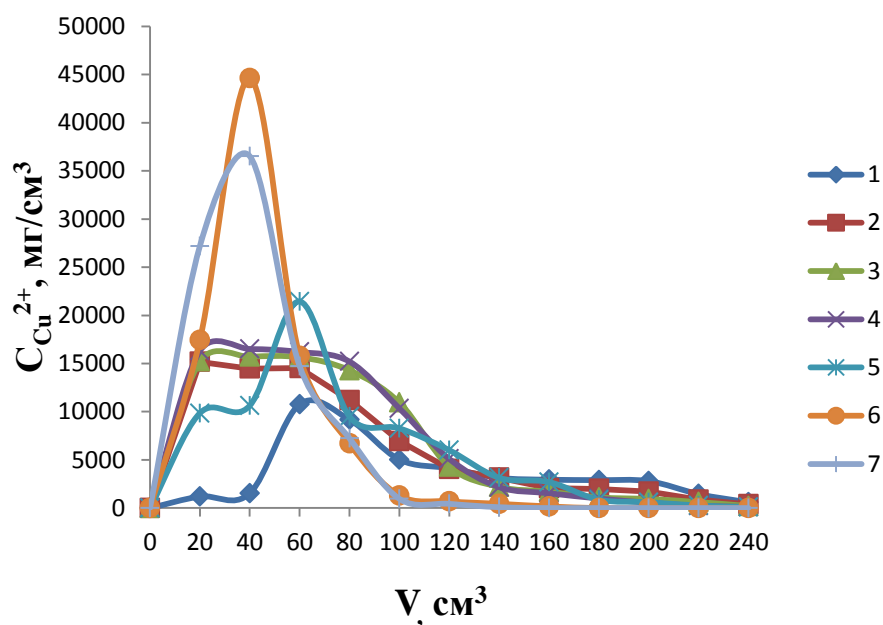


Рисунок 5.34 – Вихідні криві десорбції іонів міді з катіоніту КУ–2–8 ($V_i=20 \text{ см}^3$) при пропусканні розчинів сірчаної кислоти концентрацією 3 (1), 5 (2), 8 (3), 10 (4) % та розчину сульфату натрію, концентрацією 5 (5), 10 (6) та 15 (7) %

При цьому з іоніту вимивається 58 – 98 % сорбованих іонів міді. Ефективність процесу зростає з підвищенням концентрації кислоти або солі. У розчинах солей регенерація проходить краще, так як катіоніт КУ–2–8 має вищу селективність за іонами натрію в порівнянні з протонами. При високих концентраціях кислоти і сульфату натрію (10 – 15 %) було досягнуто повної регенерації

катіоніту. У разі 15 %-ного розчину Na_2SO_4 , повної регенерації досягнуто при питомій витраті регенераційного розчину $7 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

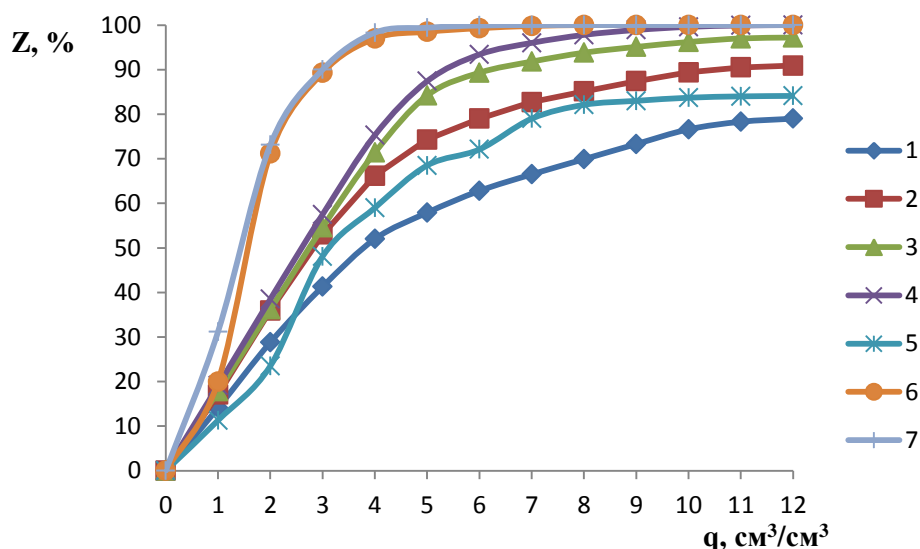


Рисунок 5.35 – Залежність ступеня десорбції іонів міді з катіоніту КУ–2–8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в залежності від питомої витрати регенераційного розчину сірчаної кислоти при концентраціях 3 (1); 5 (2); 8 (3); 10 (4) %, та сульфату натрію при концентраціях 5 (5); 10 (6); 15 (7) %

Цікаві результати отримано при регенерації катіоніту КУ–2–8 у Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Cu^{2+} -формі 10 %-ним розчином хлористого натрію (рис. 5.36). Як правило, такі розчини використовують при регенерації катіоніту у разі Na^+ -катіонного пом'якшення води. Як видно з рис. 5.36, при обробці катіоніту розчином хлориду натрію іони міді десорбуються з катіоніту так само добре, як й іони жорсткості.

Перевагою сольової регенерації катіоніту КУ–2–8 (10 %-ним розчином хлориду натрію) є простота переробки і відновлення регенераційного розчину. При його обробці розчинами лугу та соди у кількостях, еквівалентних вмісту кальцію та магнію, а в даному випадку і міді, відбувається осадження CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [237]. Отриманий розчин хлористого натрію із не-

значним вмістом кальцію та магнію забезпечує таку саму ефективність регенерації, як і свіжоприготовлений розчин $NaCl$.

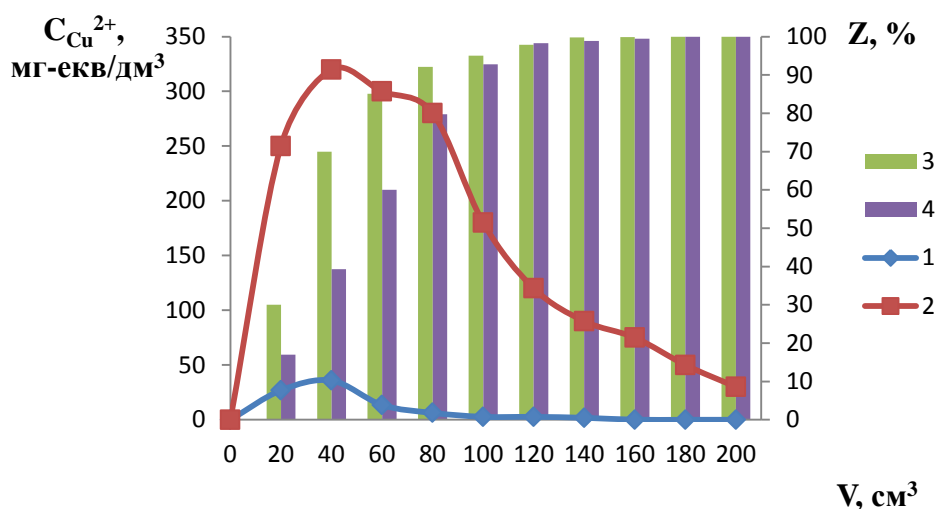


Рисунок 5.36 – Залежність концентрації іонів міді (1) та іонів жорсткості (2), ступеня десорбції міді (3) та іонів жорсткості (4) від пропущеного об'єму 10 %-ного розчину хлористого натрію через катіоніт КУ-2-8 у Cu^{2+} -, Mg^{2+} -, Ca^{2+} -формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

У цілому, із наведених результатів видно, що іонообмінний метод є перспективним при очищенні води від іонів важких металів. Кращим варіантом є створення замкнутих систем промивки деталей на гальванічних виробництвах. Це дає можливість використовувати для промивки деталей знесолену воду, що дозволить ефективно вилучати з води катіони важких металів та хромати. А відсутність скиду даних стоків у каналізацію дозволить запобігти будь-якому забрудненню води важкими металами. Крім того, у замкнутих системах промивки деталей концентрація іонів важких металів повинна бути не більшою 10 мг/дм^3 , тоді як при скиді вод у каналізацію цей показник знижується до $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Простота експлуатації та надійність іонообмінних фільтрів дозволяють успішно вирішувати задачі зі створення замкнутих циклів промивки деталей у гальванічних виробництвах. При цьому можливе використання локальних іоно-

обмінних установок зі змінними фільтрами. Переробка регенераційних розчинів можлива шляхом електрохімічного відновлення важких металів.

5.2.2 Виділення іонів важких металів із відпрацьованих регенераційних розчинів електролізом

Відомо, що іони важких металів, такі як мідь, кадмій, свинець та інші метали, що стоять у ряді активності після водню легко відновлюються електрохімічно, навіть із кислих розчинів. Такі метали як цинк і нікель відновлюються із кислих розчинів лише за високих концентрацій ($>90 - 100 \text{ г/дм}^3$). Більше того, якщо цинк легко відновлюється у нейтральному середовищі, то нікель відновлюється з високим виходом за струмом лише у слабокислому середовищі ($\text{pH} = 3 - 4$) [478]. Тому вибір умов ефективного видалення металів з відпрацьованих регенераційних розчинів електроекстракцією є важливою та актуальною проблемою.

Результати з вилучення кадмію в однокамерному електролізері наведені на рисунках 5.37 та 5.38.

Як видно на рисунках 5.37 та 5.38, виділення кадмію у однокамерному електролізері проходить досить ефективно при напрузі 5 В. Основна маса металу виділяється з розчину протягом двох годин, а при концентрації сірчаної кислоти 490 мг-екв/дм^3 основна маса кадмію видаляється вже за одну годину. Обумовлене це тим, що електропровідність розчину з підвищенням концентрації кислоти зростає, що забезпечує зростання сили струму.

При зниженні концентрації кадмію в розчині кислотність його зростає, що в цілому забезпечує досить високі значення сили струму, проте, вихід за струмом при відновленні кадмію суттєво падає. Пояснюється це лише концентраційним фактором.

Якщо врахувати, що розчин кислоти, отриманий після електроекстракції кадмію використовується повторно для регенерації катіоніту в Cd^{2+} -формі, то повне вилучення кадмію при електролізі необов'язкове. Тому електроліз можна завершувати після виділення основної маси кадмію – через 1–2 години.

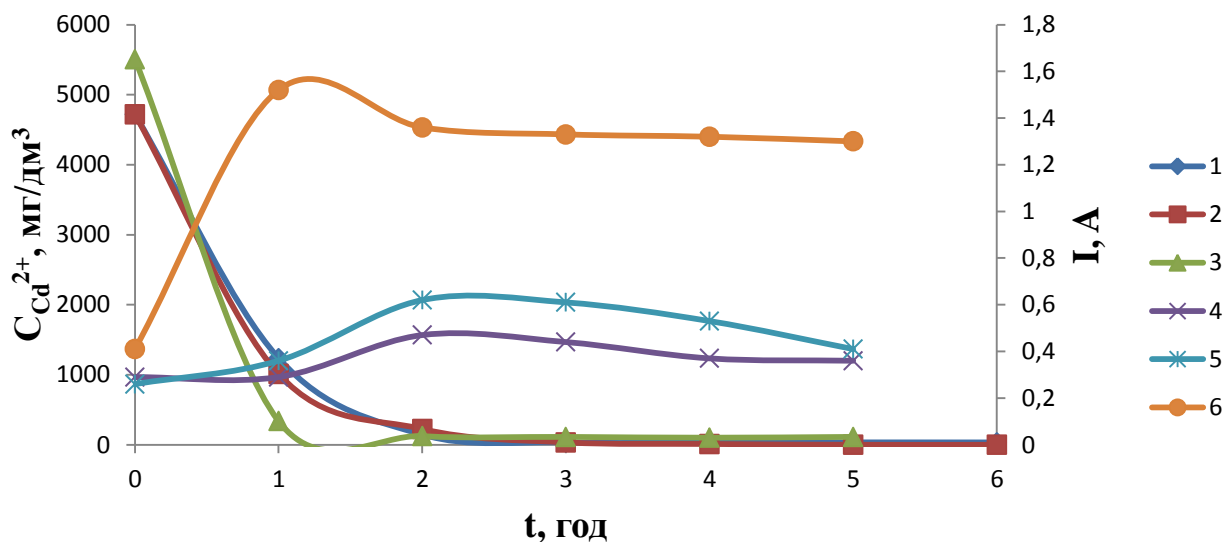


Рисунок 5.37 – Залежність концентрації кадмію (1; 2; 3) та сили струму (4; 5; 6) від часу електролізу кислого розчину сульфату кадмію при напрузі 5 В в однокамерному електролізері ($V = 0,1 \text{ дм}^3$) при вихідних концентраціях кадмію (мг/дм^3) та сірчаної кислоти (мг-екв/дм^3): 1, 4 – 4721, 98; 2, 5 – 4721, 250; 3, 6 – 5508, 490

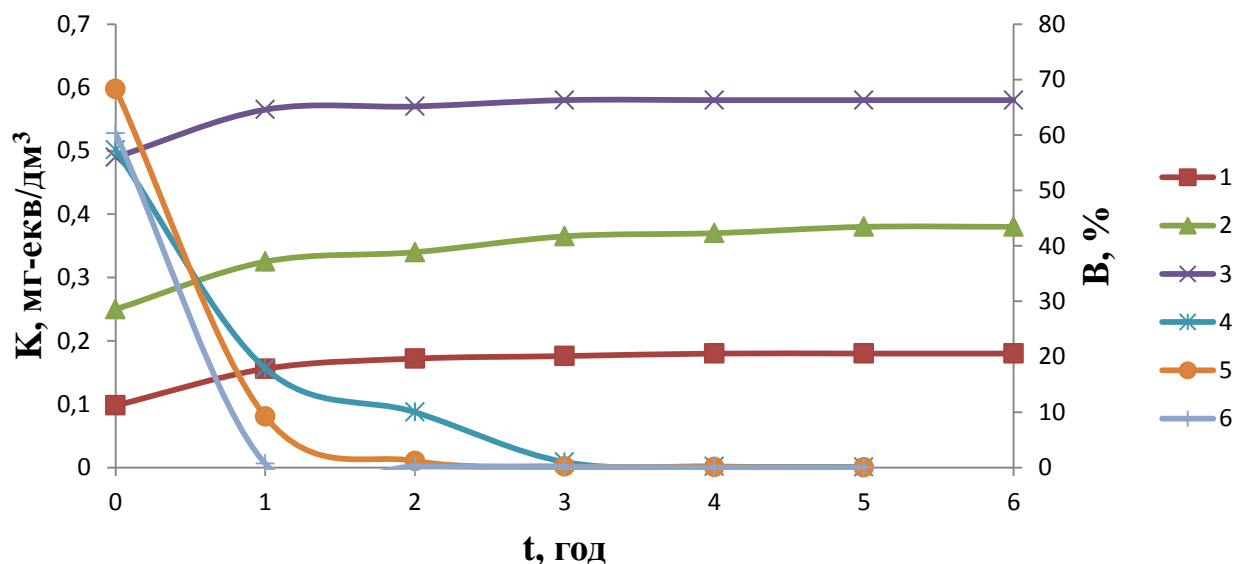


Рисунок 5.38 – Залежність кислотності розчину (1; 2; 3), виходу за струмом металевого кадмію (4; 5; 6) від часу електролізу кислого розчину сульфату кадмію при напрузі 5 В в однокамерному електролізері ($V = 0,1 \text{ дм}^3$) при вихідних концентраціях кадмію (мг/дм^3) та сірчаної кислоти (мг-екв/дм^3): 1, 4 – 4721, 98; 2, 5 – 4721, 250; 3, 6 – 5508, 490

При електрохімічному відновленні міді використовували кислі розчини сульфату міді. Точніше, використовували розчини, що містили 11,826 г/дм³ іонів міді та 204, 320 або 612 мг-екв/дм³ сірчаної кислоти. Електроліз проводили при напрузі 5 В (табл. 5.14). Час електролізу 6 годин. За цей час концентрація міді знижувалась до 5-7 мг/дм³, а кислотність зростала (в залежності від початкового вмісту кислоти) до 575–976 мг-екв/дм³ (2,8 – 4,8 %). Дані концентрації достатні для повторного використання отриманої кислоти для регенерації катіоніту.

Таблиця 5.14 - Вплив часу електролізу на ефективність відновлення іонів міді з кислих розчинів сульфату міді при напрузі 5 В* в однокамерному електролізері

t, хв.	I, A			C _{Cu} ²⁺ , мг/дм ³			K, мг-екв/дм ³			B, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	-	-	-	11826,0	11826,0	11826,0	204	320	612	-	-	-
60	0,482	0,490	0,510	8304,0	8505,0	8610,0	315	424	713	64,0	57,1	53,1
120	0,490	0,495	0,515	4582,1	4674,0	4714,1	432	547	835	65,2	65,9	63,5
180	0,491	0,489	0,497	1260,7	1370,1	1520,4	537	647	936	57,1	56,9	54,1
240	0,178	0,185	0,193	201,3	332,0	450,2	571	680	970	50,2	47,4	46,7
300	0,061	0,057	0,075	59,4	50,6	120,3	574	681	975	39,7	41,3	37,1
360	0,031	0,021	0,042	21,3	21,2	60,1	575	681	974	10,2	12,0	12,2
420	0,022	0,015	0,030	6,7	6,4	12,4	575	682	975	5,8	8,8	7,2
480	0,0	0,01	0,02	5,1	5,9	6,9	57	68	97	1,3	0,3	0,2
	10	2	5				5	3	6			

*Примітка: I – кислотність вихідного розчину 204 мг-екв/дм³; II – кислотність вихідного розчину 320 мг-екв/дм³; III – кислотність вихідного розчину 612 мг-екв/дм³.

Складнішою є проблема переробки розчину, що містить суміш сульфату міді та сульфату натрію, які утворюються при регенерації іоніту сульфатом натрію. При використанні однокамерного електролізера отримують суміш суль-

фату натрію і сірчаної кислоти із слідами міді. Такий розчин при повторному використанні потрібно додатково нейтралізувати. А от при застосуванні двокамерного електролізера дана проблема відпадає.

При розміщенні розчину сульфату міді та сульфату натрію в катодній області та слабкого розчину сірчаної кислоти в анодній області в результаті електролізу при виділенні міді у вигляді порошку в анодній області відбувається накопичення розчину сірчаної кислоти. При цьому ефективність процесу (табл. 5.15) залежить як від концентрації іонів міді в регенераційному розчині, так і від кислотності в анодній області.

Таблиця 5.15 – Залежність ефективності відновлення іонів міді в двокамерному електролізері (аніонна мембрана МА–41) від часу електролізу та кислотності в анодній області при напрузі 25 В

t, хв.	I, А			$C_{Cu^{2+}}$, мг/дм ³			K, мг-екв/дм ³			B, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	-	-	-	13778,0	13778,0	13778,0	52,0	280,0	540,0	-	-	-
60	0,384	0,390	0,400	9278,0	9281,0	9291,0	143,8	371,8	631,6	98,68	97,12	94,95
120	0,385	0,395	0,401	4722,0	4746,0	4754,3	236,8	464,3	724,2	99,69	96,69	95,32
180	0,382	0,387	0,398	202,6	230,5	520,1	329,0	556,5	810,4	99,54	99,45	89,51
240	0,012	0,020	0,045	58,3	59,7	104,1	332,0	560,0	818,9	93,40	74,35	77,04
300	0,005	0,019	0,022	22,0	29,6	62,7	332,7	560,4	819,7	54,68	13,63	15,76
360	0,004	0,018	0,016	11,4	9,2	18,31	333,0	560,5	820,6	21,62	10,05	14,42
420	0,003	0,016	0,015	5,6	5,9	8,21	333,1	560,7	820,9	16,29	1,58	5,01
480	0,003	0,014	0,013	0,9	4,6	2,05	333,2	560,8	820,7	13,20	0,76	3,75

В цілому, у результаті електролізу концентрацію іонів міді в розчинах сульфату натрію вдалося знизити до 0,9 – 4 мг/дм³. Повторне використання таких розчинів для регенерації катіоніту так само ефективне, як і чистих розчинів сульфату натрію. При цьому найвища ефективність відновлення міді спостерігалась у перші 3 – 4 години, коли концентрація міді була високою. Із зниженням концентрації міді в катодній області і підвищенням кислотності в анодній обла-

сті опір системи зростає і відповідно вихід за струмом падає. При підвищенні вихідної концентрації кислоти в анодній області знижується як швидкість відновлення міді, так і вихід її за струмом. Це знову пояснюється підвищенням опору системи. Подібна тенденція спостерігалась і при електролізі кислих розчинів. Але в тому випадку процес ішов через відсутність мембрани при меншій напрузі. За цією самою причиною вихід міді за струмом був значно нижчим – на рівні 54 – 65 % проти 89 – 99 % - при використанні мембрани. Головним результатом використання двокамерного електролізера є отримання очищеного розчину сульфату натрію, придатного для повторного використання, та розчину сірчаної кислоти, як побічного продукту.

При відновленні кадмію в двокамерному електролізері (табл. 5.16) при використанні кислого розчину сульфату кадмію інтенсивність відновлення кадмію зростає з підвищенням кислотності розчину, як і в однокамерному електролізері. При цьому при кислотності 250 та 540 мг-екв/дм³ досягнуто практично повного вилучення кадмію, відповідно за 5 та 2 години. Слід відмітити, що на першому етапі електролізу, коли основним катодним процесом є відновлення кадмію, кислотність у катодній області не лише не падає, але і частково зростає за рахунок утворення кислоти замість вилученого кадмію. У подальшому, коли при зниженні концентрації кадмію зростає швидкість виділення водню на катоді, внаслідок дифузії сульфатів в анодну область, зростає кислотність в анодній області за рахунок її зниження в католіті.

Слід відмітити, що при проведенні електрохімічного відновлення цинку із відпрацьованого регенераційного розчину в однокамерному електролізері відновлення цинку не відбувалося. Проходить лише електроліз води з виділенням водню та кисню. У двокамерному електролізері цинк відновлювався досить ефективно (табл. 5.17).

При цьому на першому етапі процесу відбувалося зниження кислотності в католіті до 30 – 60 мг-екв/дм³ зі 100 – 560 мг-екв/дм³, а потім відбувалося відновлення цинку.

Таблиця 5.16 - Залежність ефективності виділення кадмію в двокамерному електролізері (мембрана МА–41) від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів (H_2SO_4), мг-екв/дм³: 100 (І), 250 (ІІ), 540 (ІІІ)

t, ГОД	C _{Cd} ²⁺ , мг/дм ³			I, А			K, мг-екв/дм ³						B, %		
							католіт			аноліт					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	92,00	92,00	96,00	-	-	-	100	250	540	50	50	50	-	-	-
1	32,00	30,99	2,0	0,152	0,177	0,280	114	270	540	96	100	264	100,0	100,0	98,7
2	16,1	13,99	0,00	0,060	0,080	0,240	120	270	420	100	118	316	77,4	80,3	9,5
3	8,00	1,39	-	0,050	0,050	0,05	128	255	370	106	136	375	42,8	69,6	-
4	3,99	0,80	-	0,030	0,040	-	130	250	-	106	141	-	35,7	8,4	-
5	2,00	0,40	-	0,020	0,030	-	132	250	-	108	142	-	26,8	5,2	-
6	1,81	0,0	-	0,010	0,010	-	124	250	-	114	142	-	5,4	5,2	-
7	1,62	-	-	0,010	0,000	-	124	250	-	116	142	-	5,2	-	-
8	1,21	-	-	0,010	-	-	108	-	-	130	-	-	5,0	-	-

Таблиця 5.17 – Залежність ефективності виділення цинку в двокамерному електролізері (мембрана МА–41) від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів (H_2SO_4), мг-екв/дм³: 100 (І), 250 (ІІ), 560 (ІІІ)

t, год.	C _{Zn²⁺, мг/дм³}			I, А			K, мг-екв/дм ³						B, %		
							католіт			аноліт					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0,0	128	127	120	0,315	0,685	0,690	100	250	560	50	50	50	-	-	-
1,0	75	83	85	0,185	0,190	0,210	32,2	60,0	60,1	171	284	585	42,5	17,3	14,0
2,0	25	29	32	0,050	0,040	0,060	32,7	45,1	50,2	221	327	628	72,7	76,4	67,9
3,0	16	20	16	0,030	0,030	0,060	32,4	35,4	40,3	226	339	640	80,4	61,6	72,7
4,0	14	14	6	0,010	0,030	0,040	28,8	35,2	40,1	231	343	641	53,7	52,4	45,5
5,0	13	10	4	0,010	0,030	0,030	28,9	30,1	35,4	234	342	643	26,9	35,7	13,4
6,0	12,0	8	3	0,010	0,030	0,030	28,0	30,0	30,1	238	343	642	26,9	17,9	8,6
7,0	11,7	6	2	0,005	0,030	0,030	26,0	30,0	30,0	239	344	642	16,1	16,9	8,4
8,0	11,5	4	1	0,005	0,030	0,030	24,0	29,9	30,0	239	343	641	10,8	16,5	8,2

На відміну від відновлення кадмію, де кислотність не впливала на реакцію виділення металу і вихід металу був максимальним протягом 1-ї години. У разі відновлення цинку його максимальний вихід досягався на 2-й – 4-й годині електролізу. Пов'язано це з конкуруючим процесом виділення водню на катоді, що супроводжується дифузією сульфатів в анодну область. Лише після зниження кислотності в катодній області зростала інтенсивність відновлення цинку.

Слід відмітити, що при проведенні електролізу по мірі відновлення цинку та дифузії сульфатів в анодну область кислотність аноліту зростає.

Крім вирішення проблеми електроекстракції металів з кислих розчинів, дуже важливим аспектом є визначення енерговитрат на дані процеси та порівняння останніх при використанні одно- та двокамерних електролізерів. На основі даних, наведених на рис. 5.46, таблицях 5.16 та 5.17, було розраховано витрату електроенергії на виділення 1 г-екв. металу у вигляді металевих порошків. Результати наведені у таблиці 5.18.

Таблиця 5.18 – Залежність витрати електроенергії на відновлення металу від складу розчину, типу електролізера та часу електролізу

t, год.	Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв								
	Однокамерний			Двокамерний					
	[Cd ²⁺]/[H ₂ SO ₄], мг-екв/дм ³			[Cd ²⁺]/[H ₂ SO ₄], мг-екв/дм ³			[Zn ²⁺]/[H ₂ SO ₄], мг-екв/дм ³		
	84/98	84/250	98/490	92/100	92/250	96/540	128/100	128/250	120/5560
1	0,15	0,17	0,81	0,36	0,42	1,84	0,86	1,10	2,04
2	1,12	1,68	-	0,63	0,67	1,99	0,94	1,11	2,06
3	-	-	-	0,89	0,91	2,50	1,02	1,25	2,25
4	-	-	-	1,07	10,7	2,72	1,47	1,59	2,38
5	-	-	-	1,43	11,71	-	4,81	2,14	4,28
6	-	-	-	7,14	12,50	-	7,15	-	4,51

Як видно з рис. 5.46 та таблиць 5.16 і 5.17, основна маса кадмію або цинку виділяється за 1–2 години. При цьому оптимальним є вихід металу протягом першої години, інколи перших трьох годин. У подальшому витрата електроенергії значною мірою обумовлена електролізом води.

Як видно з табл. 5.18, енерговитрати при вилученні 1 г-екв. кадмію у 2–3 рази менші в однокамерному електролізері, у порівнянні з двокамерним. Підвищення енерговитрат в однокамерному електролізері обумовлене, в основному, різким зниженням концентрації іонів кадмію у розчині. У двокамерному електролізері кадмій відновлюється повільніше, тому енерговитрати протягом другої години зростають мало. Проте, у подальшому при зниженні концентрації катіонів кадмію в розчині енерговитрати зростають більше, як на порядок.

Слід відмітити, що з підвищенням кислотності вихідного розчину енерговитрати зростають у зв'язку з підвищенням опору розчину.

При електроекстракції цинку в двокамерному електролізері енерговитрати дещо вищі у порівнянні з відновленням кадмію. Обумовлене це протіканням паралельного процесу дифузії сульфатів в анодну область, який супроводжується відновленням водню на катоді та окисненням води на аноді. При високих значеннях кислотності цинк не відновлюється. Тому дані два процеси – відновлення цинку та відновлення водню – проходять паралельно, що підвищує витрати електроенергії.

Слід зауважити, що відновлення цинку із відпрацьованого регенераційного розчину, що містить сульфат цинку, необхідно проводити лише в двокамерних електролізерах, так як в однокамерних установках відбувається лише електроліз води з виділенням водню та кисню, через високу кислотність розчину.

При проведенні електролізу кислих розчинів сульфату нікелю в двокамерному електролізері (табл. 5.19) процес проходить за механізмом, близьким до електроекстракції цинку. У даному випадку нікель починає ефективно відновлюватись при кислотності в католіті на рівні 50 – 90 мг-екв/дм³.

Таблиця 5.19 – Залежність ефективності виділення нікелю в двокамерному електролізері (мембрана МА 41) від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів (H_2SO_4), мг-екв/дм³: 100 (I), 280 (II), 540 (III)

t, год.	C _{Ni²⁺, мг/дм³}			I, А			K, мг-екв/дм ³						B, %		
							католіт			аноліт					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0,0	126	132	134	-	-	-	100	280	540	50	50	50	-	-	-
1,0	94	77,0	71	0,395	0,508	0,810	50	80	90	132	305	563	22,1	14,8	21,0
2,0	58	42,0	31	0.155	0,185	0,135	30	65	65	193	355	619	62,1	50,9	80,2
3,0	27	16,0	14	0,105	0,080	0,065	32	60	50	221	386	639	79,5	86,7	70,8
4,0	7	6,0	4	0,085	0,060	0,060	30	60	50	243	395	651	64,5	45,5	44,8
5,0	2	1,0	1,3	0,030	0,050	0,040	28	55	50	250	398	657	44,6	26,9	33,3
6,0	1	0,5	1,0	0,010	0,010	0,010	29	50	40	250	397	658	26,9	13,4	8,1
7,0	0	0,4	0,6	0,010	0,004	0,005	28	50	40	251	398	657	26,5	9,1	8,0
8,0	-	-	0,4	-	-	0,003	-	-	40	-	-	657	-	-	4,2

У результаті вивчення ефективності регенерації катіонітів від іонів важких металів видно, що соляна кислота забезпечує вищу ефективність десорбції іонів металів в порівнянні з сірчаною. Проте, головним недоліком соляної кислоти є складність переробки відпрацьованих регенераційних розчинів. При наявності хлоридів швидко руйнуються електроди в процесі електрохімічного відновлення важких металів. Крім того, на аноді відбувається виділення активного хлору.

Використавуючи дані повного факторного експерименту отримали рівняння регресії для процесів електроекстрації іонів міді та цинку в двокамерному електролізері в залежності від кислотності аноліту та часу електролізу.

Рівняння, отримане при виділенні міді має вигляд:

$$y = \exp(9,7467 - 1,2375 \cdot \tau + 0,0002451 \cdot K + 0,00001812 \cdot K \cdot \tau) \quad (5.12)$$

Графічне зображення залежності концентрації іонів міді від кислотності та часу електролізу наведене на рис. 5.39.

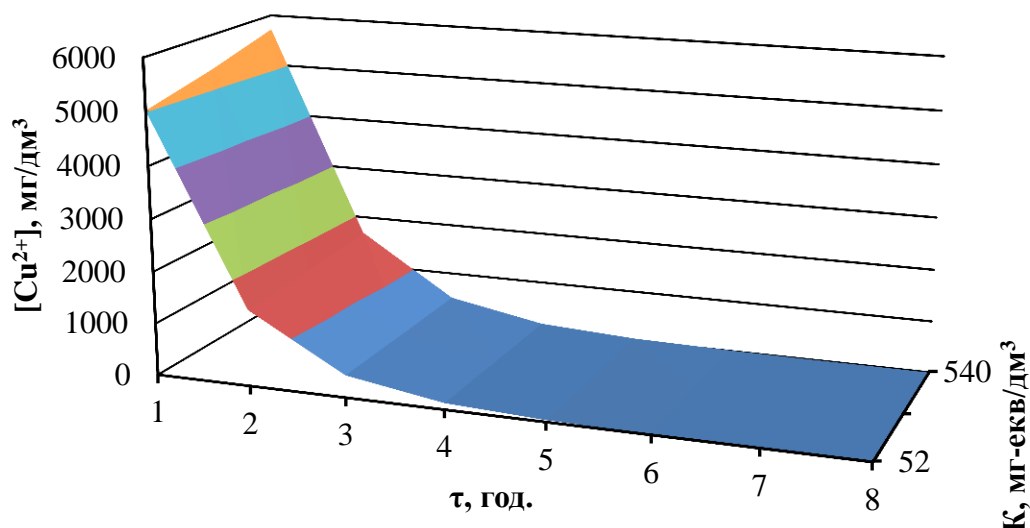


Рисунок 5.39 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² при електроекстракції міді у двокамерному електролізері

Як видно з рис. 5.39, концентрація міді в електроліті знижується з часом електролізу і ефективніше знижується при меншій кислотності в аноліті, що обумовлене зростанням опору системи при підвищенні кислотності аноліту.

Рівняння, що описує зміну виходу за струмом відновленого цинку в двокамерному електролізері в залежності від часу електролізу та кислотності аноліту має вигляд:

$$y = \exp(1,61705 + 2,5435 \cdot \tau + -0,634 \cdot \tau^2 + 0,042 \cdot \tau^3 - 0,0011787 \cdot K) \quad (5.13)$$

Графічне зображення даної залежності наведене на рис. 5.40.

Як видно з рис. 5.40, вихід цинку за струмом залежить від кислотності розчину. При зростанні кислотності вихід цинку за струмом знижується, за рахунок витрати енергії на розклад кислоти в католіті. Екстремум при залежності виходу цинку від часу електролізу обумовлений також тим, що виділення цинку

ку починається після зниження кислотності до допустимих значень. Тобто на початку при зниженні кислотності за перших 2 години вихід за струмом зростає. У подальшому, з часом електролізу вихід за струмом знижується за рахунок зниження концентрації цинку у розчині. Це призводить до витрат електроенергії на побічні процеси.

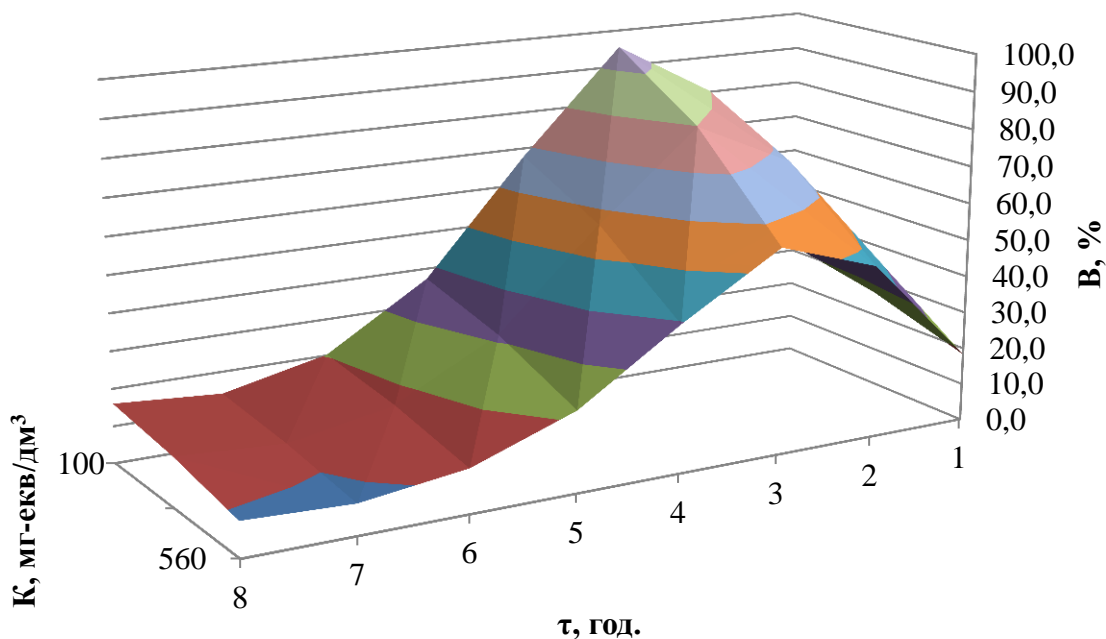


Рисунок 5.40 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² при електроекстракції цинку у двокамерному електролізері

У результаті вивчення ефективності регенерації катіонітів від іонів важких металів видно, що соляна кислота забезпечує вищу ефективність десорбції іонів металів у порівнянні з сірчаною. Проте, головним недоліком соляної кислоти є складність переробки відпрацьованих регенераційних розчинів. При наявності хлоридів швидко руйнуються електроди в процесі електрохімічного відновлення важких металів. Крім того, на аноді відбувається виділення активного хлору.

У наших дослідженнях було використано трикамерний електролізер з анодом із титану, покритим оксидом рутенію та катодом із нержавіючої сталі.

Анодна область відділялась катодною мембраною МК–40, катодна – аніонною мембраною МА–41. Робочі розчини з хлоридами важких металів розміщували у катодній області, в анодній камері – розчин сірчаної кислоти, у середній камері розміщували слабкий розчин соляної кислоти. За такої конструкції електролізу в катодній камері відбувалося відновлення металів, в анодній камері виділявся кисень та утворювались протони, у середній камері відбувалося концентрування соляної кислоти за рахунок дифузії хлорид аніонів з катодної області та протонів з анодної області.

Результати з відновлення іонів міді у трикамерному електролізері наведені на рис. 5.41.

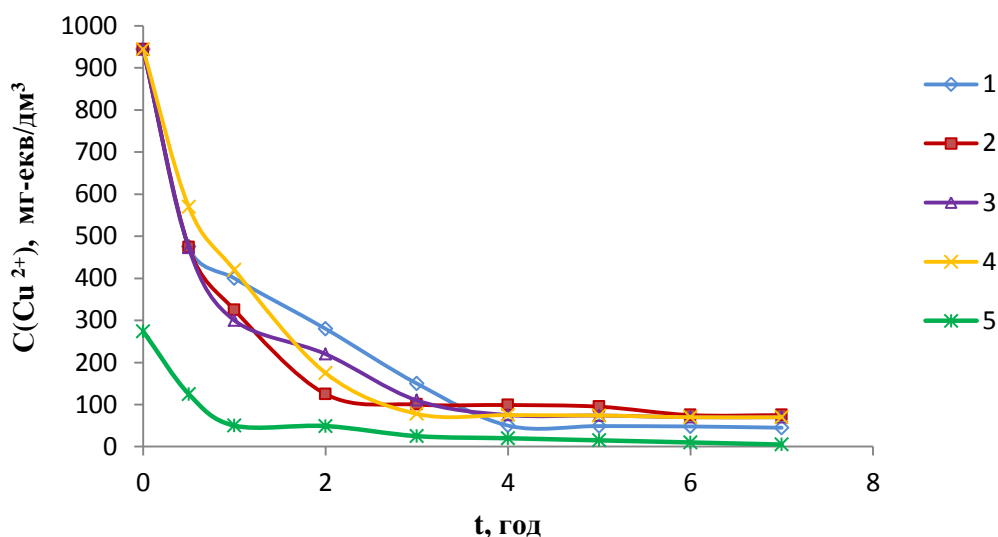


Рисунок 5.41 – Залежність залишкової концентрації іонів міді в катодному просторі від часу електролізу хлориду міді в трьохкамерному електролізері ($U=20$ В) за вихідних концентрацій іонів міді 944 мг-екв/дм³ (1;2;3;4); 274 мг-екв/дм³ (5) у катодній області та соляної кислоти 750 мг-екв/дм³ (1), 1100 мг-екв/дм³ (2), 1911 мг-екв/дм³ (3), 2750 мг-екв/дм³ (4), 70 мг-екв/дм³ (5) у середній камері

Відомо, що мідь легко виділяється з водних розчинів в процесі електролізу, оскільки вплив конкуруючого процесу виділення водню на катоді досить незначний. Як видно з рис. 5.41, були отримані гарні результати по виділенню міді.

ді при підвищенні концентрації соляної кислоти в камері (II) від 75 до 2750 мг-екв/дм³. Найбільш ефективно виділення міді відбувалось при низьких значеннях концентрації соляної кислоти. При підвищенні вихідної концентрації HCl спостерігалось деяке зменшення виходу за струмом міді. Проте, за 6 годин електролізу вдалося знизити концентрації іонів міді з 944 мг-екв/дм³ до 25,984 – 51,97 мг-екв/дм³ практично у всіх випадках. Очевидно, що концентрація HCl впливає як на ефективність вилучення міді, так і на процес концентрування кислоти.

Слід відмітити, що процес електролізу проводили змінюючи розчини в катодній камері при вилученні міді без заміни розчинів соляної кислоти в камері (II). При цьому, якщо за перший цикл концентрація HCl в камері (II) зросла з 75 до 1620 мг-екв/дм³ (на 1545 мг-екв/дм³), на другому етапі вона зросла на 1360 мг-екв/дм³ і досягла значення 3165 мг-екв/дм³, то на третьому етапі приріст концентрації кислоти склав усього 599 мг-екв/дм³. При цьому концентрація кислоти сягнула всього 3579 мг-екв/дм³ (13 %).

Концентрування кислоти в камері (II) відбувалося як за рахунок хлориду міді, так і надлишкової соляної кислоти. В процесі електролізу при відновленні катіонів міді та іонів водню надеквівалентна кількість хлоридів з катодної камери через аніонну мембрану мігрує в сторону аноду - камеру (II). Надлишок протонів, що утворюється в анодній камері при виділенні кисню, рухається крізь катіонну мембрану в сторону катода, тобто в камеру (II), де і відбувається накопичення соляної кислоти. Подальша міграція хлоридів в сторону аноду та протонів в сторону катода обмежені відповідно катіонною та аніонною мембранами. Це сприяє зростанню концентрації соляної кислоти в камері (II), так само, як і електрохімічного опору системи, що і є причиною обмеження допустимих концентрацій HCl в камері (II).

Подальше збільшення вихідної концентрації соляної кислоти до 2750 мг-екв/дм³ не призвело до суттєвого накопичення кислоти в камері (II). За 6 годин електролізу в даному випадку концентрація соляної кислоти зросла лише на 300 мг-екв/дм³. При низьких концентраціях хлориду міді (II) та соляної кислоти за 6

годин електролізу було досягнуто зниження концентрації міді до 40 мг-екв/дм³, а концентрація соляної кислоти при цьому піднялась лише на 535 мг-екв/дм³ (рис. 5.41, крива 5)

Залежність виходу за струмом міді від концентрації соляної кислоти має складний характер (рис. 5.42). Проте, сумарний вихід за струмом зменшувався як із підвищенням кислотності в вихідних розчинах, так і в камері (II).

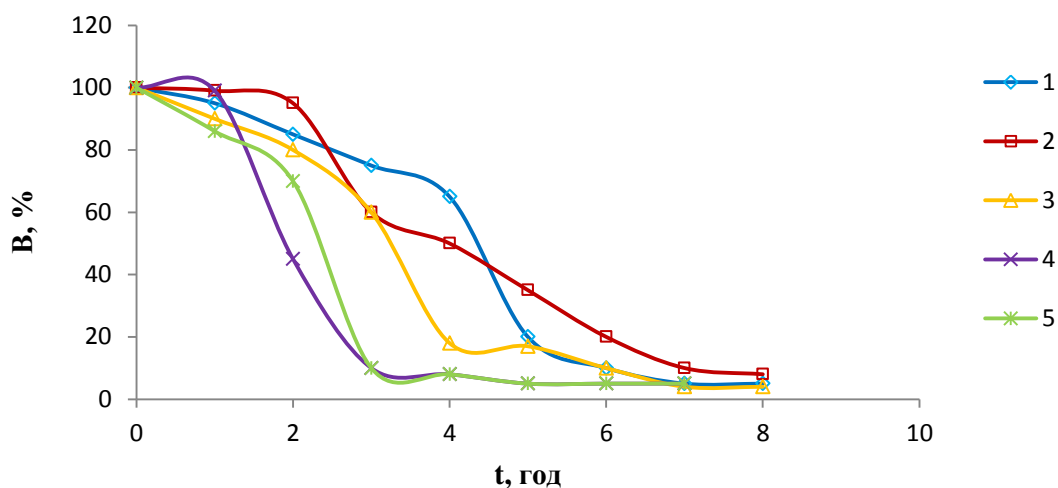


Рисунок 5.42 – Залежність виходу за струмом міді від часу електролізу розчину хлориду міді в трьохкамерному електролізері (U=20 В):

- 1 - $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч}}=944$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}=75$ мг-екв/дм³;
- 2 - $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч}}=944$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}=1100$ мг-екв/дм³;
- 3 - $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч}}=944$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}=1911$ мг-екв/дм³;
- 4 - $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч}}=944$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}=2750$ мг-екв/дм³;
- 5 - $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч}}=274$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}=70$ мг-екв/дм³

Виділення цинку в даному електролізері відбувалось також ефективно, як і виділення міді (рисунки 5.43 – 5.45).

Крім того, відмічено ефективне концентрування соляної кислоти в камері (II) при досягненні значень до 3200 мг-екв/дм³ (рис. 5.44).

При збільшенні вихідної концентрації соляної кислоти в середній камері відмічено деяке зниження виходу за струмом цинку, проте, в цілому він залишається достатньо високим при збільшенні вихідної концентрації соляної кислоти від 60 до 3000 мг-екв/дм³ (рис. 5.45).

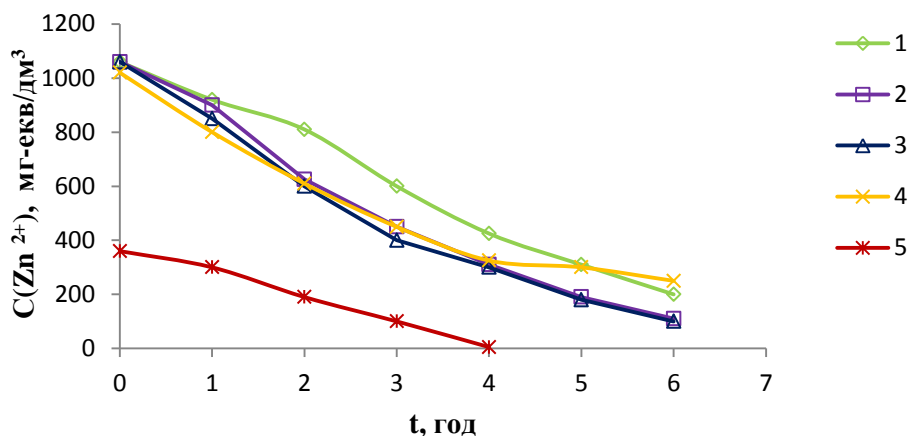


Рисунок 5.43 – Залежність залишкової концентрації цинку в катодному просторі від часу електролізу хлориду цинку в трьохкамерному електролізері ($U=20$ В) за вихідних концентрацій іонів цинку 1060 мг-екв/дм³ (1;2;3); 1020 мг-екв/дм³ (4); 360 мг-екв/дм³ (5) у катодній області та соляної кислоти 60 мг-екв/дм³ (1;5), 1050 мг-екв/дм³ (2), 2150 мг-екв/дм³ (3), 3020 мг-екв/дм³ (4) у середній камері

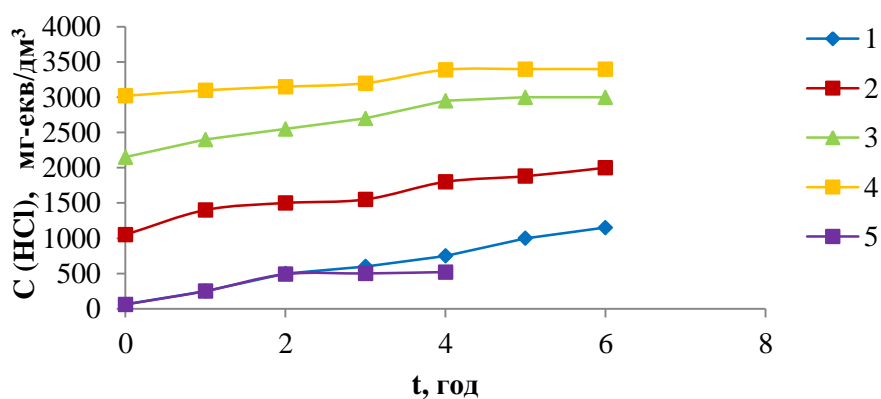


Рисунок 5.44 – Залежність концентрації соляної кислоти в проміжній камері трьохкамерного електролізера від часу електролізу хлориду цинку ($U=20$ В):

- 1 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}}=1060$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}= 60$ мг-екв/дм³;
- 2 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}}=1060$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}= 1050$ мг-екв/дм³;
- 3 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}}=1060$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}= 2150$ мг-екв/дм³;
- 4 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}}=1020$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}= 3020$ мг-екв/дм³;
- 5 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}}=360$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}}= 60$ мг-екв/дм³

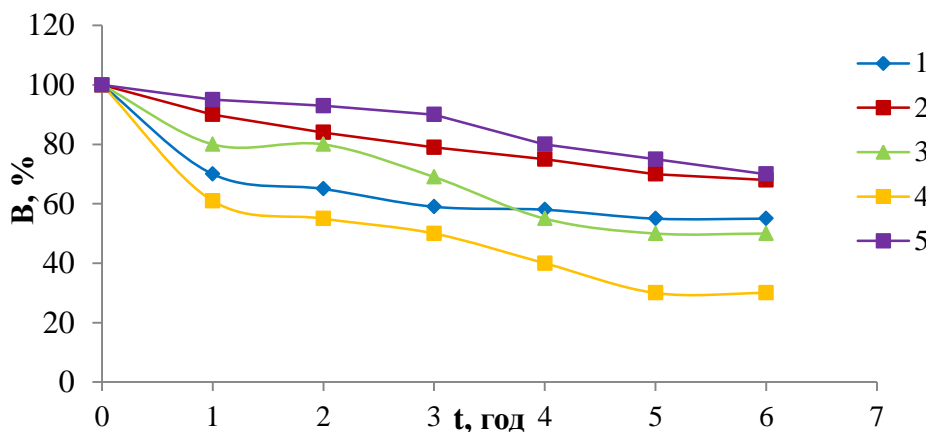


Рисунок 5.45 – Залежність виходу за струмом цинку від часу електролізу розчину хлориду цинку в трьохкамерному електролізері ($U = 20$ В):

- 1 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}} = 1060$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 60$ мг-екв/дм³;
- 2 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}} = 1060$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 1050$ мг-екв/дм³;
- 3 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}} = 1060$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 2150$ мг-екв/дм³;
- 4 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}} = 1020$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 3020$ мг-екв/дм³;
- 5 - $C(\text{Zn}^{2+})_{\text{поч}} = 360$ мг-екв/дм³, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 60$ мг-екв/дм³

Проблема виділення нікелю електролізом з регенераційних розчинів є достатньо складною і цікавою для дослідження. Так, авторами [479, 480] значною мірою було вирішено проблему вилучення нікелю з кислих регенераційних розчинів, що містили сульфат нікелю. Але проблемою стало те, що при застосуванні бури та борної кислоти змінюється склад регенераційних розчинів, що негативно впливає на процеси регенерації катіонітів при повторному використанні цих розчинів. Недопустимим є використання четвертинних солей в регенераційних розчинах, оскільки вони будуть ефективно сорбуватись на катіоніті, знижуючи його ємність по катіонах металів.

Також були проведені дослідження електролітичного вилучення іонів нікелю з солянокислих регенераційних розчинів в трьохкамерному електролізері. Вдалося досягти зниження концентрації нікелю більше, ніж на 1000 мг-екв/дм³ (рис. 5.46). Це обумовлено тим, що в даному випадку в катодному просторі підтримуються оптимальні значення рН на рівні 3.5-4.0. Цей ефект досягається за

рахунок процесу відновлення водню на катоді. У випадку виділення нікелю приріст концентрації соляної кислоти в середній камері, головним чином, визначався кислотністю в даній камері та практично не залежав від вихідної концентрації кислоти (рис. 5.47).

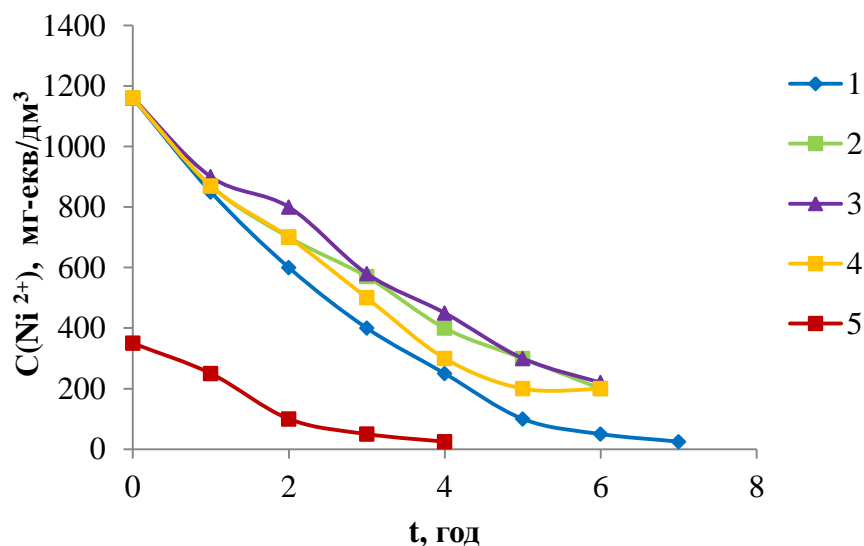


Рисунок 5.46 – Залежність залишкової концентрації нікелю в катодному просторі від часу електролізу хлориду нікелю в трьохкамерному електролізері ($U=20$ В) за вихідних концентрацій іонів нікелю 1160 мг-екв/дм^3 (1;2;3;4); 350 мг-екв/дм^3 (5) у катодній області та соляної кислоти 60 мг-екв/дм^3 (1), 1160 мг-екв/дм^3 (2), 2180 мг-екв/дм^3 (3), 2985 мг-екв/дм^3 (4), 70 мг-екв/дм^3 (5) у середній камері

Так, при вихідній концентрації соляної кислоти 60 мг-екв/дм^3 було відмічено приріст концентрації за 6 годин електролізу на 1120 мг-екв/дм^3 , а при вихідній концентрації 2985 мг-екв/дм^3 приріст соляної кислоти склав 965 мг-екв/дм^3 . При цьому початкова концентрація HCl в камері (II) була 3000 мг-екв/дм^3 , а в результаті електролізу концентрація соляної кислоти досягла 3950 мг-екв/дм^3 , тобто 14 %.

У досліді з вихідною концентрацією соляної кислоти у середній камері 60 мг-екв/дм^3 зниження концентрації нікелю в катодному просторі до 20 мг-екв/дм^3

екв/дм³ було досягнуто за 8 годин, а при вихідній концентрації соляної кислоти 1950 мг-екв/дм³ – за 10 годин електролізу.

Вихід за струмом нікелю також мало залежав від вихідної концентрації соляної кислоти (рис. 5.48).

При цьому деяке зниження виходу за струмом нікелю в другому випадку було обумовлено зниженням концентрації нікелю на останньому етапі електролізу за низьких її значень.

Досить цікаві результати отримано при електролізі розчину суміші солянокислих цинку та кадмію в присутності соляної кислоти в однокамерному електролізері при використанні катоду із нержівіючої сталі та титанового аноду, покритого оксидом рутенію. У даному випадку було практично повністю виділено з розчину як іони кадмію, так і іони цинку (рис. 5.49–5.50).

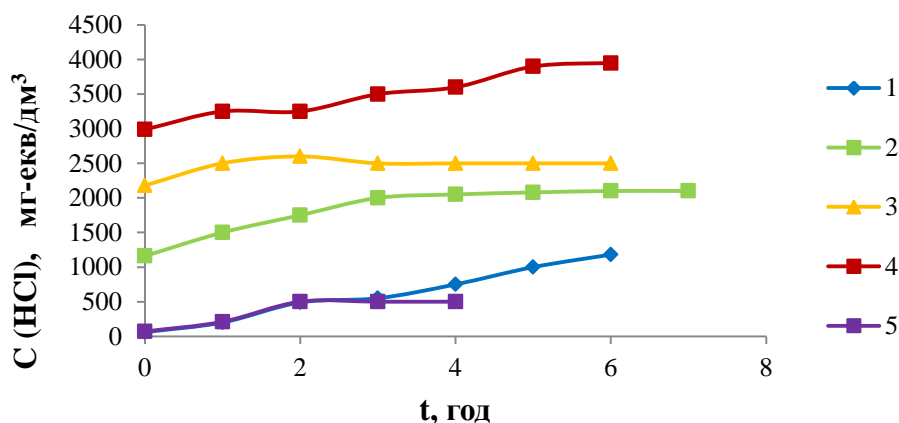


Рисунок 5.47 – Залежність концентрації соляної кислоти в проміжній камері трьохкамерного електролізера від часу електролізу хлориду нікелю ($U = 20\text{В}$):

- 1 - $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{поч}} = 1160 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 60 \text{ мг-екв/дм}^3$;
- 2 - $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{поч}} = 1160 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 1160 \text{ мг-екв/дм}^3$;
- 3 - $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{поч}} = 1160 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 2180 \text{ мг-екв/дм}^3$;
- 4 - $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{поч}} = 1160 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 2985 \text{ мг-екв/дм}^3$;
- 5 - $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{поч}} = 350 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{HCl})_{\text{поч}} = 70 \text{ мг-екв/дм}^3$

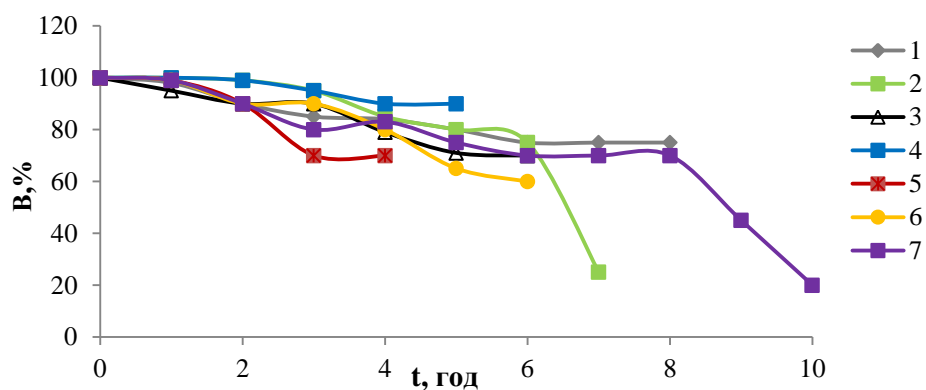


Рисунок 5.48 – Залежність виходу за струмом нікелю від часу електролізу розчину хлориду нікелю в трьохкамерному електролізері ($U = 20$ В) за вихідних концентрацій іонів нікелю 1160 мг-екв/дм^3 (1;2;3;4); 1027 мг-екв/дм^3 (5), 990 мг-екв/дм^3 (6,7) у катодній області та соляної кислоти 60 мг-екв/дм^3 (1,6), 1160 мг-екв/дм^3 (2), 2180 мг-екв/дм^3 (3), 2985 мг-екв/дм^3 (4), 70 мг-екв/дм^3 (5), 1950 мг-екв/дм^3 (7) у середній камері

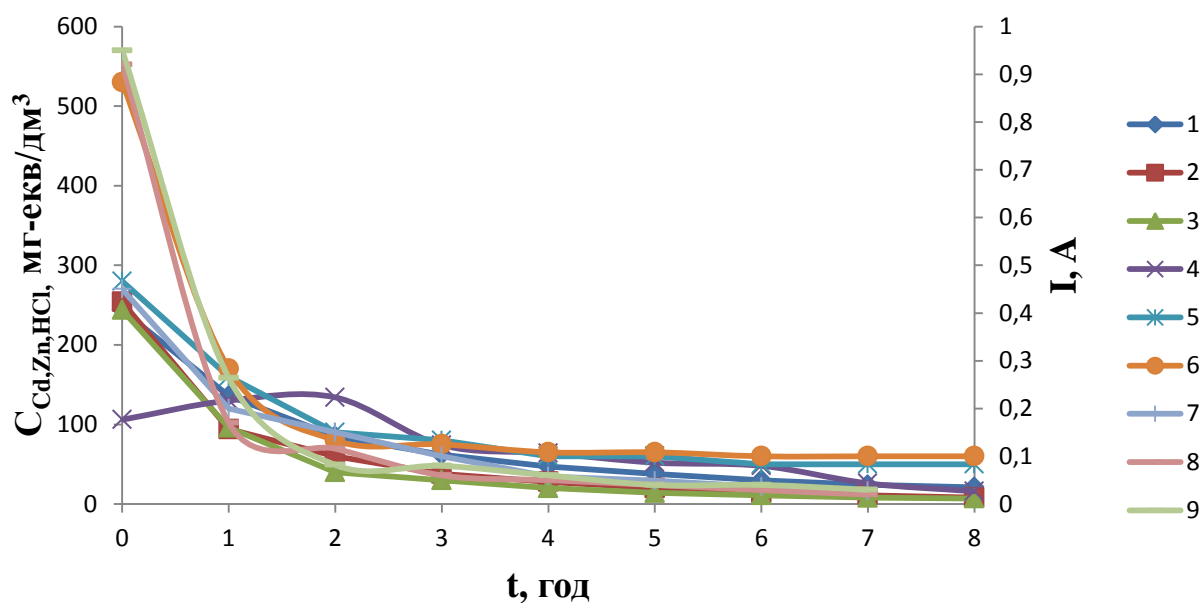


Рисунок 5.49 – Зміна сумарної концентрації іонів цинку та кадмію (1; 2; 3), соляної кислоти (4; 5; 6) та сили струму (7; 8; 9) із часом електролізу розчинів хлоридів цинку, кадмію та соляної кислоти при напрузі 5 В за сумарної концентрації цинку та кадмію і соляної кислоти, мг-екв/дм^3 : 1; 4; 7 – 244, 106; 2; 5; 8 – 254, 280; 3; 6; 9 – 244; 530

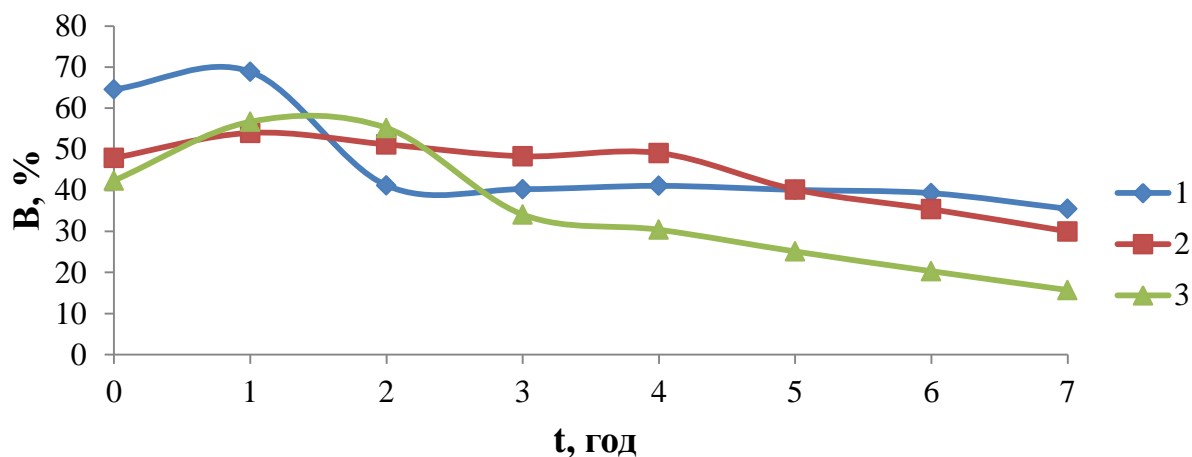


Рисунок 5.50 – Залежність виходу за струмом відновлених металів (кадмію та цинку) (1; 2; 3) від часу електролізу за напруги 5В з кислих розчинів металів за концентрації цинку та кадмію і соляної кислоти, мг-екв/дм³: 1 – 244, 106; 2 – 254, 280; 3 – 244, 530

Обумовлено це тим, що кадмій добре відновлюється в кислому середовищі, що забезпечувало високу ефективність виділення металу на початку процесу електролізу. При чому при вихідній кислотності розчину 106 мг-екв/дм³ за перші дві години електролізу кислотність зросла до 130 – 134 мг-екв/дм³.

У подальшому, за рахунок виділення водню на катоді та активного хлору на аноді концентрація соляної кислоти в розчинах знижувалась аж до 50 – 60 мг-екв/дм³. За таких умов досить ефективно відновлювались іони цинку, що і забезпечувало ефективне вилучення металів з розчину. Однак, вихід по струму металів був невисоким і сягав 30 – 68 %. Це обумовлене значною витратою електрики на розклад соляної кислоти та води. І це є недоліком процесу. Перевагою процесу є його простота, відсутність в конструкції дорогих та дефіцитних мембран, необхідність у застосуванні яких гальмують впровадження методу у виробництво.

При використанні однокамерних електролізерів отримано важливі результати по розділенню кадмію та цинку. В основу процесу покладено властивість кадмію відновлюватись в кислому середовищі, в якому цинк за концентрацій до 50 г/дм³ не відновлюється. Електроліз проводили при силі струму 1 А

(рис. 5.51) та 2,5 А (рис. 5.52). Концентрація кислоти змінювалась від 0,0 до 624,0 мг-екв/дм³.

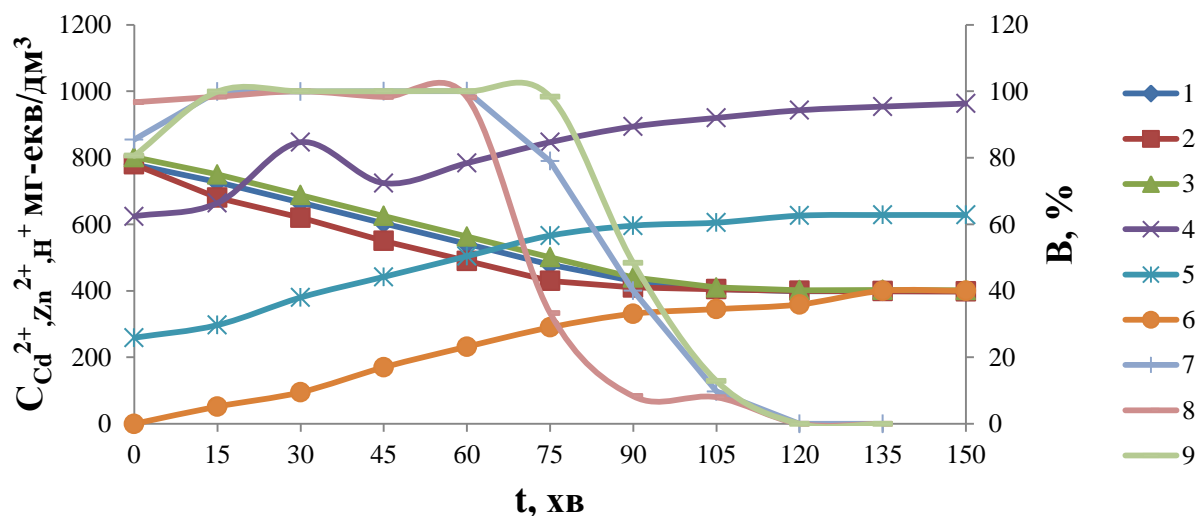


Рисунок 5.51 – Залежність сумарної концентрації іонів кадмію та цинку (1; 2; 3) кислотності розчину (4; 5; 6), виходу за струмом відновленого кадмію (7; 8; 9) від часу електролізу при силі струму 1 А розчину, що містить іони цинку, кадмію та сірчану кислоту в концентраціях, мг-екв/дм³: 399, 381, 624 (1; 4; 7), 399, 381, 259 (2; 5; 8); 400, 402, 0 (3; 6; 9)

Концентрація іонів цинку була на рівні 400 мг-екв/дм³. Приблизно такими самими були концентрації іонів кадмію. При проведенні електролізу спочатку відновлюються іони кадмію, що сприяє підкисленню розчину. Навіть за відсутності сірчаної кислоти у вихідному розчині через 30 хв. при силі струму 1 А та 15 хв. при силі струму 2,5 А кислотність розчину зростала до відповідно 95 та 138 мг-екв/дм³. А за таких рівнів кислотності іони цинку не відновлюються. Тим більше, що у подальшому кислотність розчину зростає. У результаті концентрація іонів кадмію знижувалась до слідових значень, а концентрація іонів цинку у розчині залишалась незмінною.

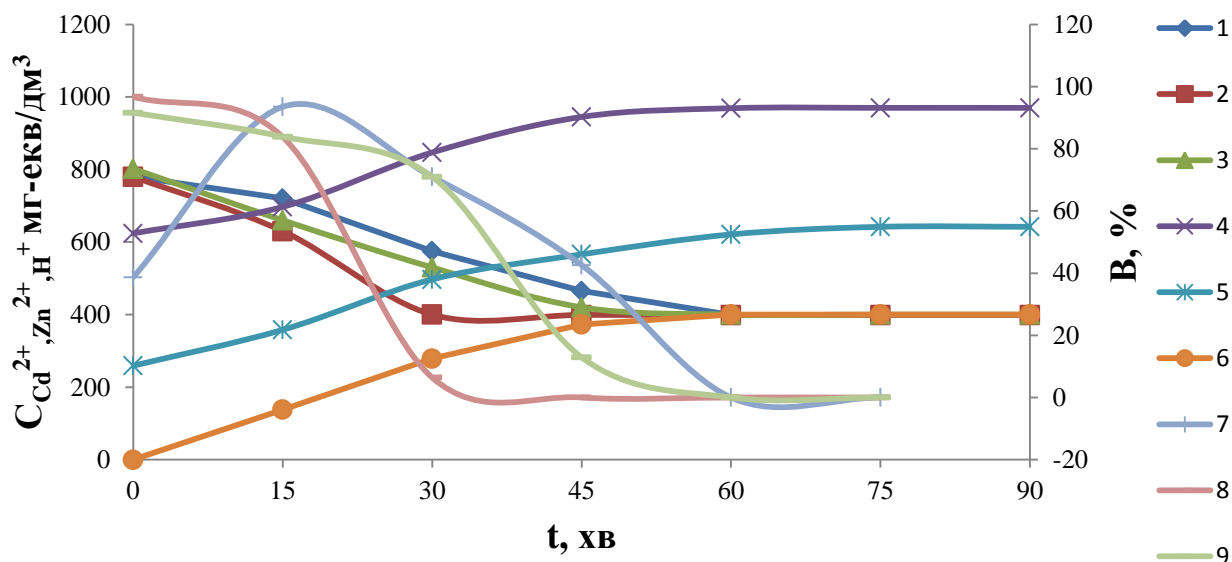


Рисунок 5.52 – Зміна сумарної концентрації іонів кадмію та цинку (1; 2; 3), кислотності розчину (4; 5; 6), виходу за струмом відновленого кадмію (7; 8; 9) від часу електролізу за сили струму 2,5 А розчину, що містить іони цинку, кадмію та сірчану кислоту в концентраціях, мг-екв/дм³: 399, 381, 624 (1; 4; 7); 399, 381, 259 (2; 5; 8); 400, 402, 0 (3; 6; 9)

Якщо судити з виходу за струмом відновленого кадмію, то слід відмітити, що показники були високими при силі струму 1 А. При силі струму 2,5 А основна маса кадмію вилучалась за перші 30 – 45 хвилин, тому в подальшому вихід за струмом знижувався до 6 – 42 %.

5.3 Технологічні схеми очищення води від іонів важких металів

Виходячи з наведених у підрозділі 5.2 результатів та літературних даних, були розроблені наступні принципові технологічні схеми очищення води від іонів важких металів. У разі очищення стічних вод гальванічних виробництв, які містять катіони металів, в якості електролітів використовуються розчини сульфатів даних металів. Доцільно застосовувати локальні установки з очищення промивних вод, технологічну схему яких представлено на рис. 5.53.

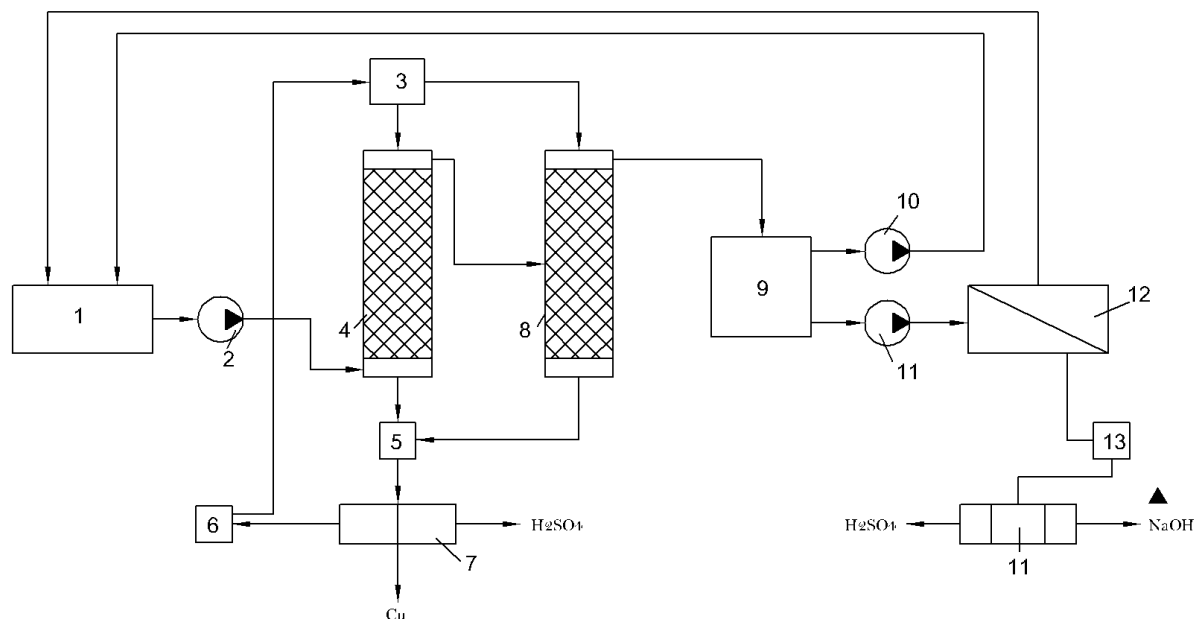


Рисунок 5.53 – Принципова технологічна схема вилучення іонів важких металів із промивних вод процесів нанесення гальванічного покриття із сульфатних електролітів: 1 - ванна промивки деталей; 2, 10, 11 – насоси; 3, 6 – резервуари розчину сульфату натрію; 4, 8 – катіонообмінні фільтри (катіоніт КУ–2–8 в Na^+ -формі); 5 – резервуар відпрацьованого регенераційного розчину; 7, 14 – електролізери; 9 – резервуар очищеної води; 12 – зворотньоосмотичний фільтр; 13 – резервуар концентрату

Дана технологічна схема передбачає вилучення катіонів важких металів із води концентруванням їх на катіонітах з подальшим електрохімічним відновленням до металевого стану в двокамерному електролізері.

У даному випадку вода із ванни промивки деталей послідовно проходить два катіонних фільтри (4 і 8), заповнених катіонітом КУ–2–8 в Na^+ -формі. У разі, коли промивні води містять сульфати важких металів, на катіоніті затримуються іони важких металів, а у воді залишається сульфат натрію. При його концентраціях до $500 - 700 \text{ мг/дм}^3$ воду можна повторно використовувати для промивки деталей. Для запобігання засоленню частину очищеної води знесолюють на зворотньо-осмотичному фільтрі (12). При концентрації міді в промивній воді на рівні 10 мг/дм^3 в результаті одного фільтроциклу необхідно знесолювати

лише 0,29 % від об'єму промивної води. Тому зворотньоосмотичний фільтр доцільно включати періодично – по мірі зростання мінералізації промивної води. Концентрат зворотнього осмосу буде містити сульфат натрію. Його, головним чином, треба направляти на компенсацію втрат розчину сульфату натрію, при регенерації катіоніту та електролізному очищенні.

Регенерація катіоніту в фільтрі 1-го ступеня проводиться після проскоку концентрації іонів важких металів на рівні 10 мг/дм³. Після регенерації фільтр 1-го ступеня використовується для доочищення води на другій стадії, а фільтр другого ступеня використовується на першій – основній стадії очищення води від іонів міді.

У разі, коли утворюється надлишок концентрату, що містить сульфат натрію, його можна електрохімічним методом переробляти в луг та сірчану кислоту [481, 482].

За цим самим методом можна концентрувати сірчану кислоту, що утворюється при відновленні регенераційних розчинів в електролізері 14. В цілому, дані методи переробки солей дозволяють отримувати сірчану кислоту та луг, концентрацією до 40 %, що дає можливість їх використання як хімічних реагентів.

Для очищення більш складних гальваностоків запропоновано принципову технологічну схему установки очищення відпрацьованих промивних вод гальванічних виробництв, наведену на рис. 5.54. Дана технологія передбачає очищення гальваностоків, забруднених катіонами важких металів, хроматами, фосфатами та нітратами. Схема передбачає застосування двоступеневого катіонування на катіоніті КУ–2–8 у кислій формі. При цьому на катіоніті першого ступеню (3) відділяються з розчину катіони Cr^{3+} . Дані іони легко витісняють з катіоніту одно- та двозарядні катіони, що дозволяє досить легко відділити їх від рештки катіонів важких металів, які сорбуються в катіонообмінному фільтрі (4) другого ступеня.

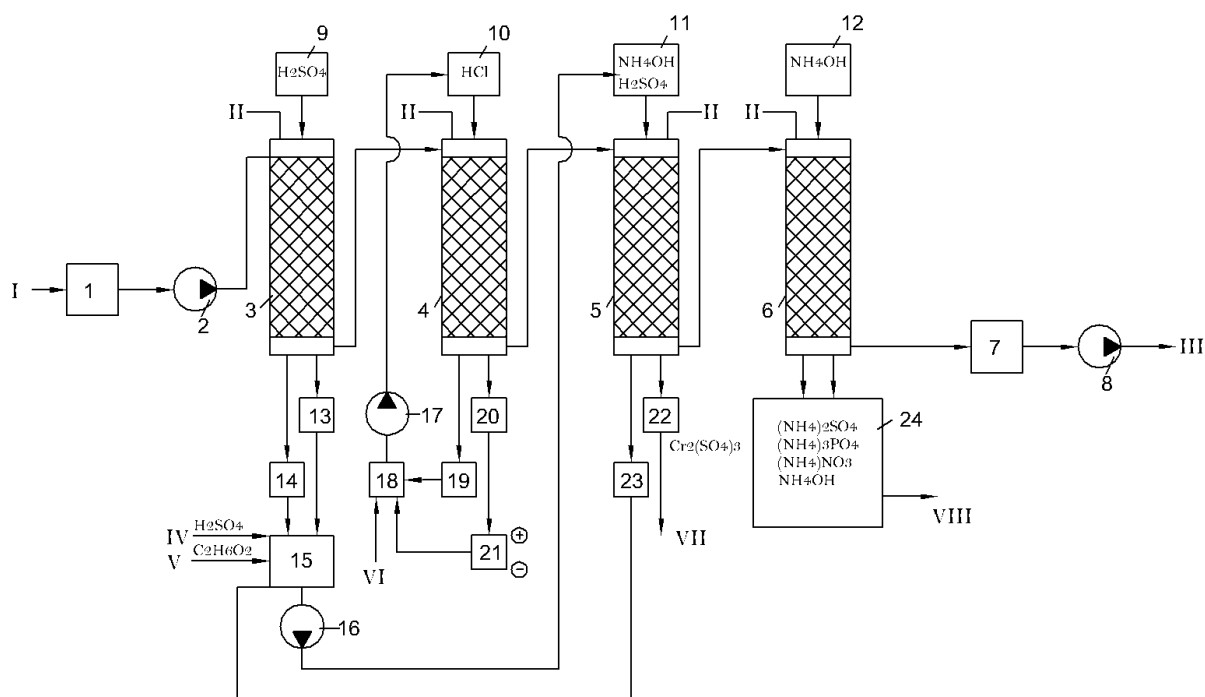


Рисунок 5.54 – Принципова технологічна схема установки очищення промивних вод гальванічних виробництв:

1 – резервуар стічних вод; 2, 8, 16, 17 – насоси; 3, 4 – катіонообмінні фільтри; 5, 6 – аніонообмінні фільтри; 7 – резервуар очищеної води; 9, 10, 11, 12 – витратні баки розчинів реагентів; 13, 20, 22, 24 – резервуари відпрацьованих регенераційних розчинів; 14, 19, 22 – резервуари промивних вод; 15, 18 – розчинні баки; 21 – електролізер; I – подача стічних вод; II – подача промивних вод; III – подача води на повторне використання; IV – подача сірчаної кислоти; V – подача етиленгліколю; VI – подача соляної кислоти; VII – розчин сульфату хрому на вторинне використання; VIII – на виробництво рідких добрив

Кислі води після катіонування, які містять хромову, азотну та фосфорну кислоти проходять через аніонообмінний фільтр I-го ступеню аніонування (5), заповнений високоосновним аніонітом АВ–17–8 у сульфатній формі. На даному фільтрі повністю вилучаються з води хромати, які за селективністю значно переважають всі інші аніони. Аніони SO_4^{2-} , NO_3^- та PO_4^{3-} з кислого розчину ефективно вилучаються на аніонообмінному фільтрі (6), заповненому низькоо-

сновним аніонітом Dowex Marathon в основній формі. Знесолена вода збирається у резервуар (7) і подається на повторне використання в гальванічний цех у ванни промивки деталей. Катіоніт фільтру (3) регенерується 10 %-ним розчином сірчаної кислоти. Відпрацьований регенераційний розчин разом з промивними водами використовується для приготування концентрованого розчину, який містить, крім сульфату хрому, сірчану кислоту та етиленгліколь. Цей розчин використовують для регенерації аніоніту АВ-17-8 (фільтр 5) у $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -формі.

Хромати у даному випадку після підкислення води на катіонітах переходять у біхромати, що підвищує ємність аніоніту за хромом у двічі. При обробці етиленгліколем у кислому середовищі хромати відновлюються до хрому (III), а етиленгліколь окислюється до CO_2 . При цьому іоніт переходить у сульфатну форму. Регенерація аніоніту проходить повністю, тому що катіони Cr^{3+} не сорбуються аніонітом. При подальшому очищенні води всі сульфати, нітрати та фосфати сорбуються на низькоосновному аніоніті в основній формі.

При його регенерації 10 %-ним розчином аміаку утворюються розчини, що містять амоній, нітрати, фосфати та сульфати, які придатні для виготовлення рідких добрив.

Катіонообмінний фільтр (4) регенерують розчином соляної кислоти. Із відпрацьованого регенерату електроекстракцією у двокамерному електролізері (катод – нержавіюча сталь, анод – титан, покритий оксидом рутенію) вилучають важкі метали (Cu, Cd, Zn, Ni та ін.). Очищений розчин соляної кислоти разом з промивними водами змішують з соляною кислотою і знову використовують для регенерації катіоніту.

Дана схема дозволяє реалізувати маловідходну технологію очищення гальваностоків від іонів важких металів.

Висновки до розділу 5

1. Проведено дослідження з визначення вмісту та розподілу важких металів у водах Бузького лиману, встановлено характер розподілу важких металів в компонентах екосистеми лиману, включаючи водне середовище, природні суспензії, донні відкладення та гідробіоти. Визначено коефіцієнти небезпеки (шкідливості) важких металів для вод Бузького лиману, коефіцієнти накопичення елементів у водоростях, донних відкладеннях та гідробіотах, встановлено характер міграції важких металів в екосистемі Бузького лиману.

2. Показано, що гідроекологічний стан басейну р. Інгулець формується в результаті складної взаємодії та комплексного впливу природних і антропогенних факторів. Для подолання негативного антропогенного впливу на гідроекосистему р. Інгулець необхідний пошук науково-обґрунтованих рішень щодо покращення якості вод басейну, розробка науково-технічних підходів із захисту водної екосистеми від забруднення важкими металами.

3. Проведено оцінку впливу евтрофікаційних процесів на забруднення Бузького лиману важкими металами. Визначено кореляційні залежності між вмістом у воді важких металів та фосфатів. Визначено роль і значення евтрофікації на забруднення важкими металами на явища замору риби у Бузькому лимані. Запропоновані шляхи модернізації механізму попередження евтрофікації водойм та зменшення вмісту важких металів у водній екосистемі.

4. Вивчено процеси іонообмінного вилучення важких металів із води для створення технологій очищення води при організації безстічних систем водокористування на гальванічних виробництвах. Проведено оцінку ефективності катіонітів при вилученні іонів важких металів з води у широкому діапазоні їх концентрацій, визначено вплив іонів жорсткості на ефективність очищення води. Показано, що іони важких металів, їхні суміші ефективно десорбуються з іоніту при використанні розчинів сірчаної, соляної кислот та хлористого натрію.

5. Визначено умови електрохімічного відновлення важких металів з кислих та сольових розчинів. Встановлено параметри процесів вилучення металів із розчинів їхніх сумішей та умови розділення металів за рахунок регулювання кислотності розчинів. Показано, що застосування трикамерних електролізерів забезпечує ефективне відновлення катіонів важких металів із солянокислих розчинів з отриманням соляної кислоти. Визначено умови вилучення з відпрацьованих кислих регенераційних розчинів цинку та нікелю електрохімічним відновленням при використанні двокамерних електролізерів.

6. Розроблено принципові схеми маловідходних технологій очищення води від іонів важких металів, які застосовуються при організації замкнутих систем водокористування у гальванічних виробництвах.

РОЗДІЛ 6

ЕМ-ТЕХНОЛОГІЇ ЯК ОДИН З МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

6.1 Технологія ефективних мікроорганізмів

Проблема підвищення якості очищення стічних вод є надзвичайно актуальною. Її вирішення потребує не тільки розробки нових надійних способів очищення і доочищення, а й величезних капіталовкладень, що значно ускладнює реалізацію багатьох проєктів через їх високі енерговитрати та великі матеріальні затрати на будівництво та експлуатацію. Проте, на базі вже існуючих очисних споруд можливо значно підвищити ефективність традиційного біологічного методу очищення стічних вод, не вдаючись до будівництва нових споруд та установки енергоємного обладнання.

Одним з перспективних методів біологічного очищення є ЕМ-технології.

Це досить нова японська технологія, яка отримала визнання і серйозно впроваджується як частина своєї національної політики в багатьох країнах світу [483–485]. З кожним роком кількість країн, що впроваджують ЕМ-технологію, неухильно росте, назовемо лише частину в Азії – Таїланд, Малайзія Індонезія, Філіппіни, Корея, Тайвань, Пакистан, Бангладеш, Індія Китай; у Південній Америці – Бразилія, Аргентина, Парагвай, Уругвай, Болівія, Перу, Нікарагуа, Мексика. Також США, Канада, Франція, Німеччина, Іспанія. Португалія, Швейцарія. Інтерес до технології проявляють низка країн Африки і Східної Європи. До списку входять країни з різними рівнями життя та економічного розвитку, але всіх їх об'єднують загальні проблеми. Це економічне виробництво якісних продуктів харчування, екологія і здоров'я населення [486–490, 391, 392].

ЕМ являє собою концентрат у вигляді рідини. Виробництво його здійснюється у великих ємностях як результат культивування більш ніж 80 видів мікро-

організмів. Відібрані мікроорганізми належать до 10 видів, у свою чергу, представляють 5 родин і включають як аеробні, так і анаеробні різновиди. ЕМ є продуктом співіснування двох груп мікроорганізмів з протилежними умовами життєдіяльності (кисневе та безкисневе середовище). Фотосинтетичні бактерії є анаеробами, для існування яких повинно бути створене безкисневе середовище, а азотофіксуючі виживають за рахунок кисню, тобто є аеробними. Для останніх живильним середовищем є органічні речовини, які підтримують їх відтворення. Результатом процесів їхньої життєдіяльності є речовини, які є джерелом харчування для фотосинтетичних бактерій, що, у свою чергу, виробляють відходи у вигляді органіки, що поглинається азотобактеріями.

Відзначено, що даний харчовий взаємообмін або цикл виникає на стадії, коли надмірне відтворення азотобактерій, які потребують кисню, призводять до стану кисневого дефіциту, супроводжуваного виділенням вуглеводневих сполук, які активно утилізуються анаеробними фотосинтетичними бактеріями для власних потреб, що дає їм можливість жити і відтворюватися.

Базовим препаратом групи ЕМ є препарат «Байкал ЕМ–1», який рекомендований для очищення каналізаційних стоків та компостування органічного осаду. Поряд з базовим препаратом «Байкал ЕМ–1», створений новий біопрепарат «Тамір», який в останні роки почали використовувати для очищення стічних вод. У даний час біопрепарат «Тамір» (зарубіжний аналог називається ЕМ WasteTreatment) використовується більш ніж в 80 країнах в тваринництві для обробки відходів, усунення запахів і отримання високоякісного ферментованого добрива «ЕМ-гній». Будучи включений в технологічний цикл очисних споруд тваринницьких комплексів, препарат «Тамір» за кілька тижнів в десятки разів знижує забрудненість стічних вод, знімає соціальну напругу у жителів прилеглих районів, роздратованих неприємними запахами розкладання продуктів життєдіяльності тварин. Істотно поліпшуються умови праці співробітників таких комплексів і здоров'я тварин, змушених раніше дихати парами аміаку та іншими шкідливими випарами з відстійників і збірних ям [491–492]. Однак, да-

ні про застосування препарату на комунальних підприємствах, або інших виробничих комплексах у науковій літературі практично не зустрічаються.

Перспективними напрямками використання мікробіологічного препарату «Тамір» є очистка стоків [493–498]: харчових заводів (молочних, м'ясопереробних, рибообробних, олієекстракційних, пивоварних, цукрових); підприємств легкої промисловості; тваринницьких комплексів; деревообробних та целюлозо-паперових заводів; комунально-побутових стічнихвод; станцій технічного обслуговування автотранспорту та АЗС.

Крім того, «Тамір» ефективний у процесах [499–502]: розкладання органічних відходів, що потрапляють і накопичуються в системах водовідведення, при цьому скорочується періодичність їх механічного обслуговування; відновлення пропускну здатності комунікаційних мереж; запобігання засмічень; очищення недоступних для традиційних методів місць; видалення та запобігання утворенню неприємних запахів; усунення наслідків аварійних скидів.

6.2 Порівняльний аналіз «Таміру» з іншими мікробіологічними препаратами та визначення ефективної концентрації біопрепарату

На ринку України знаходиться велика кількість мікробіологічних препаратів для очищення стоків різного походження та складу. Вони знайшли широкого попиту та активно застосовуються для вирішення ряду проблем.

Найбільш розповсюдженні та ефективні препарати представлені у таблиці 6.1.

До складу «Таміру» входить широкий спектор мікроорганізмів та ферментів, що забезпечують підвищення якості очищення стічних вод від забруднень. Біопрепарат випускається в рідкій формі. Мікроорганізми знаходяться у так званому анабіотичному стані, коли майже призупинені всі процеси метаболізму.

Фізико-хімічні характеристики «Таміру» наведені у таблиці 2.3 розділу 2.

Таблиця 6.1 - Аналіз ринку мікробіологічних препаратів України, застосованих для очищення стічних вод

Препарат	Розфасовка	Ціна флакона (на 2015 р.)	Рівень роз- бавлення	Температура дії, °C	Час дії пре- парату	Зниження показників
ФудПалпТріт	0,5 л	370 грн.	1:200	Від +20 до +45 °C	1 доба	БСК, ХСК
СептіфосВігор	450 г	145 грн.	1:200	Від +15 до +25 °C	6 діб	БСК, ХСК
Еколайн	120 г	68 грн.	1:100	Від +20 до +45 °C	1 тиждень	БСК, ХСК, зважені частки
Оксізін	20 мл	35 грн.	1:500	Від +10 до +20 °C	3 – 5 тижнів	Жири, БСК, ХСК
Дейр Тріт	227 г	270 грн.	1:200	Від +10 до +45 °C	1 – 2 тижні	Запах, колір стоків, БСК, ХСК, pH
Гріз Тріт	50 мг	300 грн.	1:200	Від +18 до +30 °C	1 доба	Жири, запах стоків, БСК, ХСК
Водограй	100 г	84 грн.	1:100	Від +4 до +45 °C	3 – 10 діб	Запах, жири
Байкал ЕМ–1	40 мг	132 грн.	1:100	Від +20 до +30 °C	6 годин	Жири, БСК, ХСК
Санекс	50 г	60 грн.	1:100	Від +10 до +45 °C	12 годин	pH, ХСК, БСК
Біомікс	50 г	36 грн.	1:100	Від +5 до +55 °C	1 доба	ХСК, БСК, вміст масел та жирів
Тамір	30 мл	82 грн.	1:500	Від +5 до +55 °C	24 години	Жирів, фекалії, запах

Розведення препарату відбувалося згідно схеми, також представленої у розділі 2. Для визначення ефективної концентрації препарату було відібрано проби стічної води з первинного відстійника міських очисних споруд міста Миколаєва. Дослідження проводились на базі хіміко-аналітичної лабораторії очисних споруд (табл. 6.2 – 6.4).

Таблиця 6.2 - Визначення ефективного концентрації мікробіологічного препарату “Тамір” при температурі 15 °С без аерації та освітлення

Показник	Контроль		Ступінь розведення препарату							
			1:500		1:1000		1:1500		1:2000	
	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год
Запах, бали	5	5	5	4	5	4	4	4	4	3
Розчинний кисень, мгО ₂ /дм ³	7,4	6,4	7,3	6,5	6,2	5,2	2,3	1,1	2,7	1,3
Азот загальний, мг/дм ³	280,2	256,3	275,6	252,9	242,2	205,3	235,4	152,8	256,0	201,3
Азот органічний, мг/дм ³	270,3	236,6	265,8	211,1	212,6	182,4	186,0	132,3	199,3	135,9
Нітрати, мг/дм ³	85,0	93,0	91,0	91,5	88,6	101,0	88,6	121,0	92,3	102,2
Нітрити, мг/дм ³	42,0	34,0	42,0	38,5	38,0	28,6	42,0	28,0	42,0	28,0
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,63	2,95	3,01	2,78	3,97	3,07	2,89	1,92	2,89	2,02

Згідно отриманих даних найвища мікробіологічна активність у процесі трансформації органічних речовин спостерігається при розведеннях 1:1500 та 1:2000. Головна причина – це високий вміст сіалових кислот, які служать інгібітором розвитку та розмноження мікроорганізмів у препараті. Тому необхідно

дотримуватися коректного співвідношення у розрахунках концентрації препарату.

У подальших дослідженнях використовувалась ступінь розведення “Таміру” 1:1500, так як надлишок поживних речовин і відсутність продуктів обміну, підтримує максимально можливу в даних умовах швидкість розмноження клітин, яка визначається лише біологічною сутністю процесу їх відтворення та розвитку.

На швидкість процесу нітрифікації впливав температурний режим. А освітлення сприяло активації фотосинтезуючих бактерій.

Таблиця 6.3 – Визначення ефективної концентрації мікробіологічного препарату “Тамір” при температурі 20 °C без аерації та освітлення

Показник	Контроль		Ступінь розведення препарату							
			1:500		1:1000		1:1500		1:2000	
	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Запах, бали	5	5	5	4	5	3	4	3	4	3
Розчинний кисень, мгО ₂ /дм ³	7,2	5,7	7,0	6,2	6,2	5,5	3,5	2,2	2,8	1,3
Азот загальний, мг/дм ³	300,0	278,2	255,8	222,1	244,2	180,1	240,1	104,2	241,1	155,2
Азот органічний, мг/дм ³	285,4	272,1	255,7	212,0	224,4	170,1	145,5	111,5	189,1	155,4
Нітрати, мг/дм ³	82	89	96	98	90	104	95	128	94	122
Нітрити, мг/дм ³	48	44	40	33	36	22	37	22	40	25
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,85	2,49	3,54	2,52	3,55	3,11	3,10	1,79	2,95	1,99

Таблиця 6.4 – Визначення ефективної концентрації мікробіологічного препарату “Тамір” при температурі 20 °С без аерації та з освітленням

Показник	Контроль		Концентрація «Таміру»							
			1:500		1:1000		1:1500		1:2000	
	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год	12 год	24 год
Запах, бали	5	5	5	3	4	3	4	2	4	2
Розчинний кисень, мгО ₂ /дм ³	7,5	6,8	7,4	6,8	6,5	5,4	3,2	2,9	3,2	2,1
Азот загальний, мг/дм ³	293,0	278,1	285,4	241,3	212,1	188,1	214,4	149,1	212,1	184,5
Азот органічний, мг/дм ³	290,8	270,5	255,2	205,5	211,2	185,5	152,1	102,5	175,5	122,3
Нітрати, мг/дм ³	87	94	93	100	95	110	99	112	98	115
Нітрити, мг/дм ³	44	38	38	32	38	25	31	20	39	22
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,73	3,03	3,45	2,81	3,05	2,85	2,90	1,25	2,98	1,19

Отже, для групи денитріфікаторів препарату 24 години – це недостатній термін запуску процесу денітрифікації. Це показують подальші дослідження, представлені у роботі. Зниження кисню доводить необхідність аерації для повного запуску груп бактерій біопрепарату.

На наступному етапі використовували препарат «Тамір» у кінцевому розведенні 1: 1500 для порівняння його ефективності з іншими препаратами для очищення стічних вод. Воду відбирали з полів фільтрації молокопереробного підприємства ЗАТ «Дружба» (Нова Одеса). Для міста Нова Одеса однією із суттєвих екологічних проблем є запах з полів фільтрації. Результати представлені у таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 – Порівняння ефективності мікробіологічних препаратів для очищення стічних вод

Назва препарату	Запах, бали	pH	Прозорість, см	Сухий залишок, мг/дм ³
Контроль	6	5,8	1,3	4840
Біоензим	5	5,7	1,3	3690
Водограй	3	7,3	1,1	3122
Септик	6	8,5	1,3	3752
Мікозін	5	6,6	1,3	2998
Тамір	3	7,2	1,3	3225
ДейриТрит	4	7,2	1,2	3125

Ефективність використання даних мікробіологічних препаратів щодо зміни концентрації азотовмісних речовин представлена на рис. 6.1.

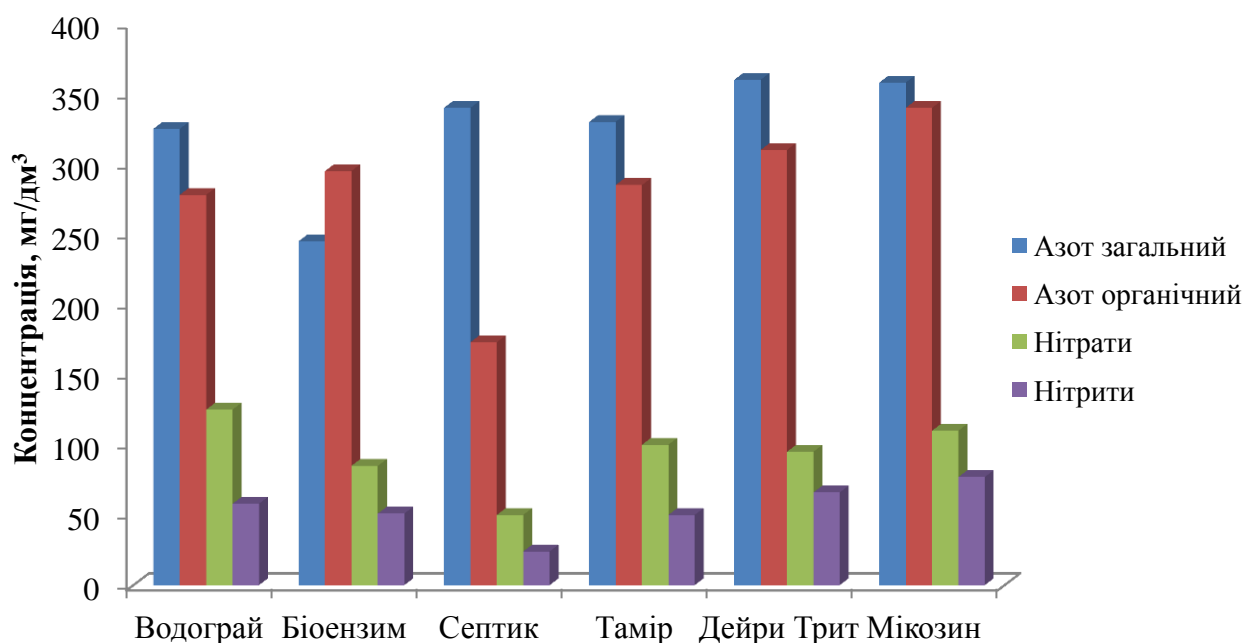


Рисунок 6.1 – Ефективність процесу трансформації азотовмісних речовин різними мікробіологічними препаратами (ступінь розведення 1: 1500)

Проведений порівняльний аналіз препарату «Тамір» з іншими відомими мікробіологічними препаратами вказує на його конкурентну спроможність за ефективністю трансформації забруднюючих компонентів, швидкістю усунення запаху та економічною доцільністю, враховуючи його вартість та ступінь розведення.

6.3 Оцінка ефективності препарату «Тамір» при очищенні промислових стічних вод у лабораторних умовах

Для визначення ефективності препарату «Тамір» при очищенні промислових стічних вод були використані неочищені стічні води молокопереробного підприємства ЗАТ «Дружба» (у подальшому перейменованій у ТОВ «Інтерфуд»).

Результати з впливу препарату «Тамір» на якість стічної води ЗАТ «Дружба» при зберіганні її при кімнатній температурі 22 °С після додавання препарату протягом 8 годин представлені у таблиці 6.6. Як видно з таблиці 6.6, при додаванні препарату суттєво знизилась каламутність води, БСК та вміст фосфатів. Концентрація аммонію дещо зросла, що пов'язано з розкладом органічних речовин в анаеробних умовах.

Таблиця 6.6 – Зміна характеристик стічної води ЗАТ «Дружба» за 8 годин при кімнатній температурі при дозі робочого розчину препарату «Тамір» 15 мг/дм³

Показник	До очищення	Після очищення
1	2	3
рН	4,5	6,36
Завислі речовини, мг/дм ³	1952	1092
Сухий залишок, мг/дм ³	8436	8100

Продовження таблиці 6.6

1	2	3
Розчинений кисень, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	8,3	7,9
БСК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	4700	3797,3
ХСК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	8000	7900
Амоній-іон, $\text{мг}/\text{дм}^3$	44,9	52,5
Фосфати, $\text{мг}/\text{дм}^3$	123,3	2,49
Жири, $\text{мг}/\text{дм}^3$	3,2	2,9
Залізо, $\text{мг}/\text{дм}^3$	8,1	6,28

Надалі було проведено лабораторний експеримент з поширеним контролем характеристик води, де визначалися показники: запах, кольоровість, завислі речовини, БСК_5 , $\text{БСК}_{\text{повн.}}$, сухий залишок, нітрати, жири, сульфати, прожарений залишок. Експеримент проводився в різних умовах, з аерацією та без аерації, у затемнених умовах та при освітленні у відкритому посуді.

Результати наведені в таблиці 6.7. та на рис. 6.2 – 6.11. В усіх випадках доза робочого розчину була $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Як видно з таблиці та діаграми на рис. 6.2, при зберіганні стічної води відбувається зниження кольоровості води як в контрольному досліді, так і в пробах, оброблених препаратом. Це пов'язано з біорозкладом органічних домішок та окисленням сполук заліза. Проте, значно швидше проходить процес розкладу органіки при обробці води препаратом за умов ефективної аерації.

Менш ефективно проходило освітлення води (рис. 6.3). В контрольному досліді концентрація завислих речовин через 3 доби навіть зросла. В пробах, оброблених препаратом, освітлювання відбувалося краще в аерованій воді через 3 доби.

Якщо порівнювати темпи зниження $\text{БСК}_{\text{повн.}}$ та БСК_5 у воді (рис. 6.4, 6.5) з контрольним дослідом, то вплив препарату на біорозклад у даному випадку незначний. Кращі результати отримано в умовах аерації.

Таблиця 6.7 - Зміна характеристик стічної води ЗАТ «Дружба» з часом зберігання при дозі робочого розчину препарату «Тамір» 30 мг/дм³ при аерації (І), в темній посудині (ІІ) та у відкритій посудині у звичайних умовах (ІІІ)

№	Показник	ГОСТ	Метод	К-ль1	12 годин			1 доба			2 доби			3 доби			К-ль 2
					I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Темпера- тура, °С		Т-метрія	29	30	27	27	30	27	27	29	27	28	31	28	28	28
2	pH		Коломе- тричний	8,5	8,3	8,5	8,0	8,3	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	7,5	7,5	7,5	8,0
3	Прозор-ть	И 7027 Г 1030	За ш- фтом	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,2	1,1	1,2	1,6	1,3	1,5	1,1
4	Піністисть		Орг-ний	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	Запах, 25 °С, бали		Орг-ний	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4	3	3	3	4
6	Запах, 60 °С, бали	Г 3351	Орг-ний	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	5
7	Кольор-ть, град. ХКШ	Г 1030 Г 3351	Колор- ний	350	250	275	275	225	250	250	175	200	200	100	150	125	250
8	Завислі реч., мг/дм ³		Гравіме- тричний	370	380	360	370	410	395	400	342	395	370	239	301	284	437
9	Розмір част-к, мм		Гідрав- ний	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
10	Сухий за- лишок, мг/дм ³		Гравіме- тричний	5300	5060	4900	4840	4950	4800	4800	4320	4560	4480	3520	3875	3690	4900

Продовження таблиці 6.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
11	Нітрити, мг/дм ³	Г 4192	Фотоколориметричний	65	85	75	80	80	70	80	70	65	75	95	75	80	30
12	Нітрати, мг/дм ³	Г 1826	Фотоколориметричний	125	140	135	135	145	195	140	125	95	120	50	55	85	145
13	Азот ам-ний, мг/дм ³		Фотокол-ний (за Кьельдалем)	15	20	20	20	45	30	40	55	35	45	95	80	90	45
14	Азот орган-й, мг/дм ³		Розрахунковий	310	300	305	305	265	290	265	250	280	265	140	195	160	250
15	Азот заг-ний, мг/дм ³		Фотокол-ний (за Кьельдалем)	325	320	325	325	310	320	305	305	315	310	235	275	250	295
16	Розч-й ки- сень, мг О ₂ /дм ³		Титриметр-й (за Вінклером)	7,41	4,26	5,93	6,42	2,56	1,06	2,24	2,28	1,05	2,05	1,45	1,08	1,28	6,40
17	БСК _{повн.} , мг О ₂ /дм ³		Титриметрич- ний	5,48	4,21	5,56	5,80	3,89	4,70	4,30	3,76	4,57	4,26	2,64	3,50	2,90	2,90
18	ХСК, мг О ₂ /дм ³	И 6060	Титриметрич- ний	6520	6063	6378	6324	5699	6059	5918	4701	5513	5267	3557	4079	3634	4759

Продовження таблиці 6.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
23	Лужність загал., ммоль/дм ³		Титриметричний	46,0	38,6	39,0	42,1	35,1	38,2	40,6	24,0	31,2	27,5	13,8	15,6	14,9	37,8
24	Жорсткість загал., ммоль-екв/дм ³	Г 4151	Титриметричний	24,3	23,5	24,0	24,2	24,5	24,3	24,4	25,0	24,7	25,1	26,1	24,9	25,8	24,0
25	Кальцій (Ca ²⁺) мг/дм ³	И 6058 Г 1030	Титриметричний	378	374	377	381	379	378	379	386	381	384	101	391	398	384
26	Хлориди мг/дм ³	И 9297 Г 4245	Титриметричний	2840	3301	3017	3372	3550	2928	3372	3605	3041	3400	3624	3085	3499	2910
27	Сульфати мг/дм ³		Гравіметричний	740	732	735	746	690	712	701	616	658	649	359	402	407	630
28	Нафтопродукти, мг/дм ³		Папер-й-хромат-й з екстр-ю	1,35	1,36	1,35	1,36	1,34	1,34	1,34	1,29	1,31	1,30	0,98	1,16	1,12	1,42
29	Залізо заг., мг/дм ³	Г 4011		5,5	5,5	5,5	5,5	5	5,5	6,0	6,5	6,0	6,5	8,5	7,5	8,5	8,5
30	Жири мг/дм ³			85	85	85	85	80	85	85	65	75	75	35	50	45	85

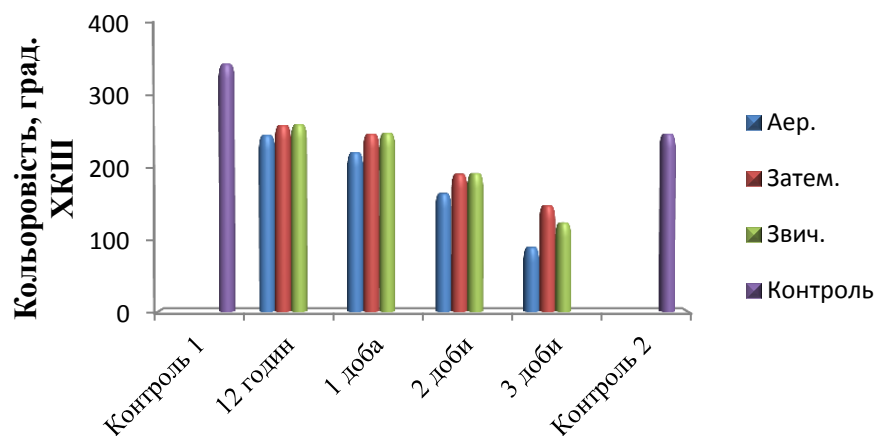


Рисунок 6.2 – Зміна кольоровості стічної води ЗАТ «Дружба» з часом зберігання

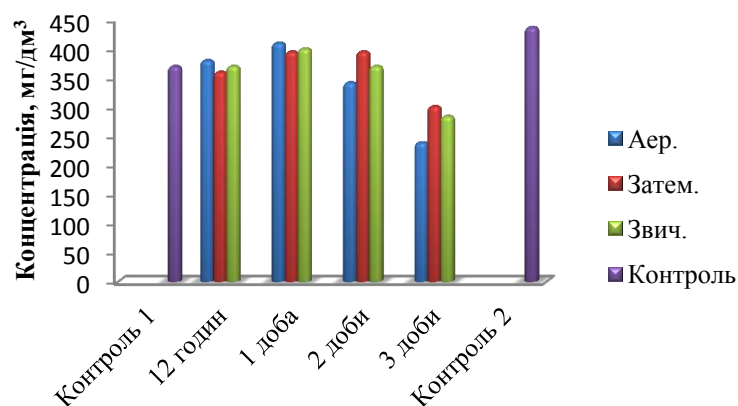


Рисунок 6.3 – Залежність концентрації завислих речовин в стічній воді ЗАТ «Дружба» від часу відстоювання

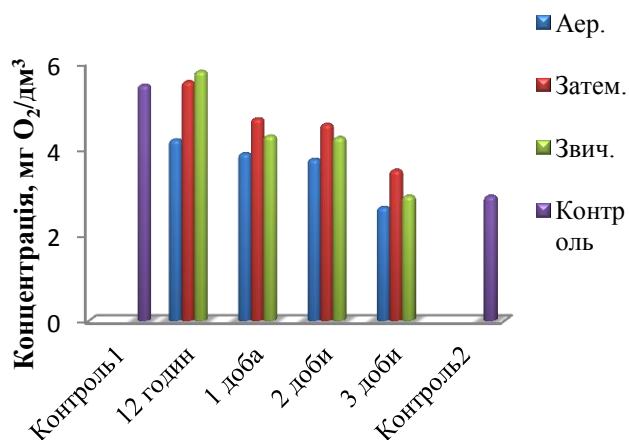


Рисунок 6.4 – Зміна БСК_{повн} стічних вод ЗАТ «Дружба» протягом трьох діб

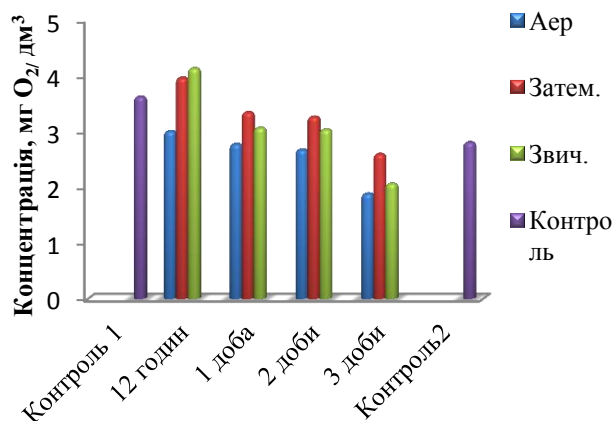


Рисунок 6.5 – Зниження БСК₅ стічних вод ЗАТ «Дружба» протягом трьох діб

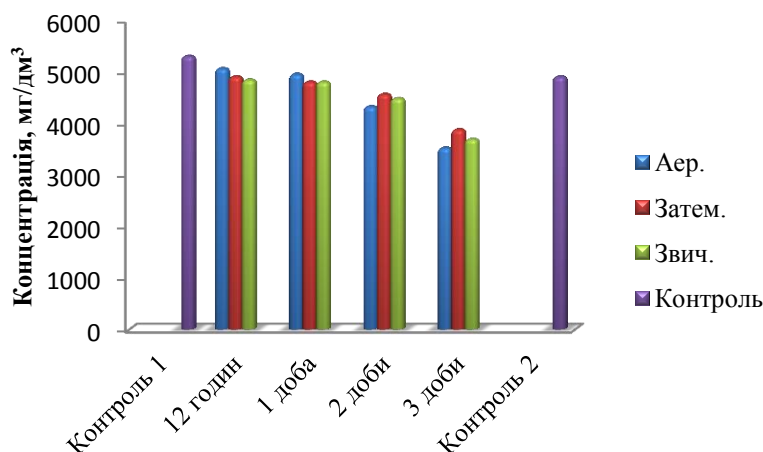


Рисунок 6.6 – Вплив часу зберігання стічної води ЗАТ «Дружба» на вміст сухого залишку

Цікаво відмітити, що при використанні препарату суттєво знизився вміст мінеральних речовин у порівнянні з контрольним дослідом (рис. 6.6–6.7). Обумовлене це насамперед біорозкладом нітратів та сульфатів (рис. 6.8–6.9, табл. 6.7).

Концентрація іонів жорсткості не змінюється. Проте, вміст хлоридів дещо зростає, що обумовлене їх переходом у водне середовище при розкладанні органічних та неорганічних розчинних речовин. Це певною мірою підвищує рі-

вень мінералізації води. Слід відмітити, що концентрація нітратів протягом першої доби зростає у дослідах з аерацією та без освітлення. Але протягом двох наступних діб падає саме в умовах аерації у затемненій посудині при зростанні вмісту аміаку.

Очевидно, що з підвищенням ступеня розкладання органічних речовин вміст амонійного азоту у воді зростає. Але при цьому, не дивлячись на аерацію, при високих концентраціях амонію зростає ступінь відновлення нітратів з утворенням азоту.

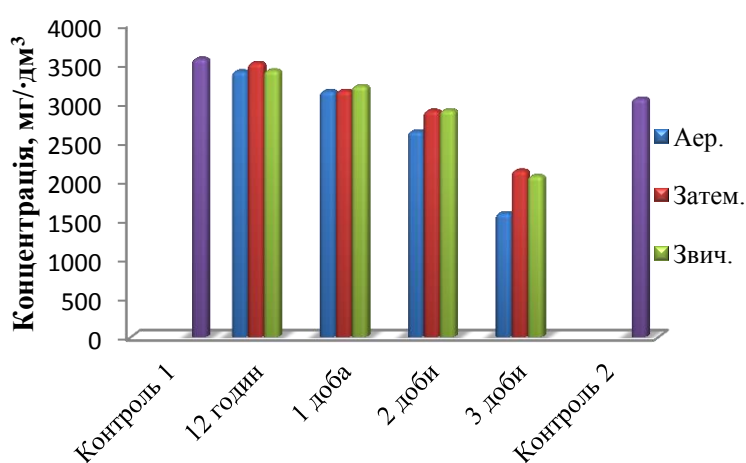


Рисунок 6.7 – Вплив часу зберігання стічної води ЗАТ «Дружба» на вміст прожареного залишку

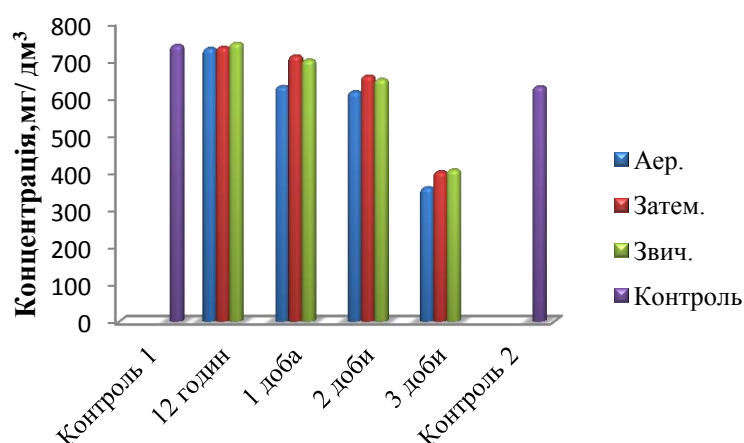


Рисунок 6.8 – Зміна концентрацій сульфатів у стічних водах протягом трьох діб

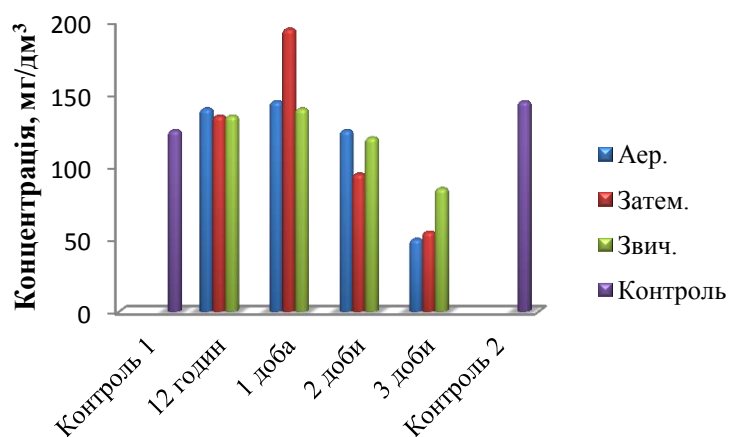


Рисунок 6.9 – Вплив часу зберігання стічної води на концентрацію нітратів

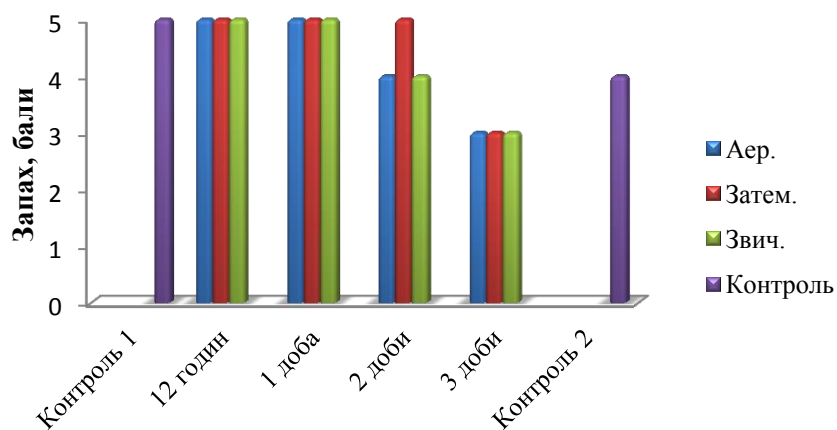


Рисунок 6.10 – Зміна запаху стічної води протягом трьох діб

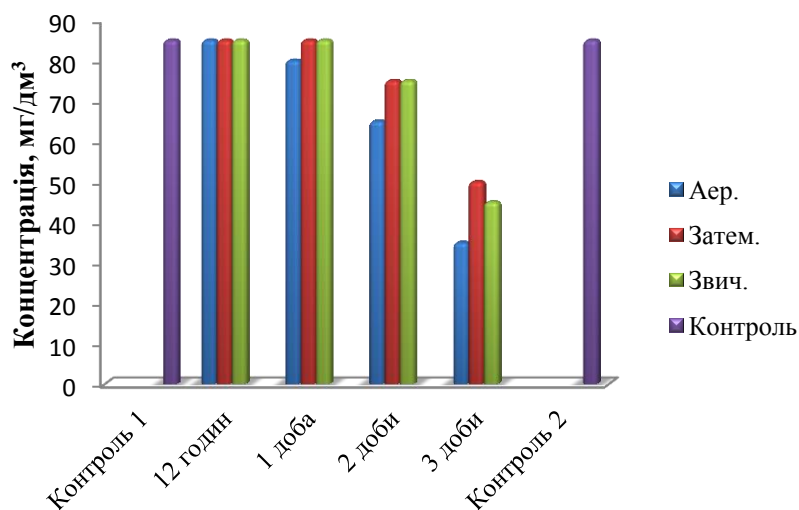


Рисунок 6.11 – Видалення жирів із стічних води протягом трьох діб

Органічні забруднення стічних вод підприємств молочної промисловості включають компоненти перероблюваної сировини рослинного і тваринного походження, що, як і всі речовини біологічної природи, можуть бути окиснені. Кількісний та якісний склад стічних вод у великій мірі залежать від виду оброблюваної сировини та асортименту продукції, технологічного процесу, устаткування та інших чинників. Молочні продукти є складними колоїдно-дисперсними системами, які містять полісахариди і високомолекулярні білкові сполуки (казеїн, альбумін, глобулін) та характеризуються високим вмістом азоту і фосфору. Тому стоки молочного виробництва сильнозабруднені. До їх складу входять речовини, які в присутності один одного ускладнюють очищення. До того ж тривале перебування стічних вод в анаеробних умовах (відстійники, каналізаційні мережі) в результаті молочно-кислого бродіння та зниження рН нижче 5 приводить до їх закисання [503, 504]. Найбільш забрудненими на підприємстві є промислові води. Це висококонцентровані стоки нестабільного складу з вмістом завислих речовин до 4000 мг/дм^3 , що мають органічне походження, БСК яких коливається в широких межах від 250 до $6000 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, ХСК від 350 до $8000 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. Концентрація забруднень обумовлена втратами сировини під час технологічного процесу, при потраплянні відходів виробництва, некондиційної продукції, реагентів для миття обладнання, домішок, змитих з поверхонь тари, підлог, транспорту. Стічні води мають високий вміст білкових речовин, вуглеводів, жирів. рН свіжих виробничих стоків становить 8,00 – 12,00, але в процесі знижується до 4,5 – 5,0. Високі концентрації легкоокиснюваних органічних сполук стимулюють різке зниження розчиненого кисню, а завислі речовини білкового походження до накопичення донних відкладень, для яких характерними є процеси гниття. Температура стічних вод на підприємстві знаходиться в діапазоні від 16 – 33 °С. Середньомісячна температура складає 17 – 18 °С взимку та 22 – 25 °С влітку.

У ході дослідження було відібрано проби води, до яких додали “Тамір” у концентрації 1:1500, розведений згідно з інструкцією. Результати, які були отримані, представлені в таблиці 6.8.

Таблиця 6.8 - Зміна характеристик стічних вод ТОВ «Інтер фуд» при обробці препаратом «Тамір» (доза 667 мг/дм³) з часом зберігання при кімнатній температурі 22 °С

Показник	І-ий дослід 30.03-05.04		ІІ-ий дослід 13.05-19.05		ІІІ-ій дослід 20.05-26.05	
	До очище- ння	Після очи- щення	До очищен- ня	Після очи- щення	До очище- ння	Після очи- щення
1	2	3	4	5	6	7
рН	4,50	5,10	5,09	6,36	7,94	7,71
Завислі речови- ни, мг/дм ³	1952	1092	1716	1040	456	68
Сухий залишок, мг/дм ³	8436	8100	7760	7540	5352	2236
Розчинений ки- сень, мг/дм ³	8,3	7,9	8,5	9,3	8,9	10,0
БСК, мг О ₂ /дм ³	4700	3797	1745	1108	329	88
ХСК, мг О ₂ /дм ³	8000	7900	4400	3600	2700	480
Амоній-іон, мг/дм ³	44,9	42,5	43,8	18,3	128,9	21,98
Нітрит-іон, мг/дм ³	1,09	1,10	1,30	2,86	2,53	3,47
Нітрат-іон, мг/дм ³	0,3	1,3	33,9	125,2	2,5	4,5
Хлориди, мг/дм ³	2136,0	1987,0	2118,0	1938,9	1849,6	647,7
Фосфати, мг/дм ³	123,3	2,49	40,99	51,75	59,20	9,08
Жири, мг/дм ³	3,02	2,99	8,00	5,40	10,00	6,00
Залізо, мг/дм ³	8,10	6,28	5,78	3,87	4,48	1,56

Проаналізувавши отримані дані, можемо зробити наступні висновки, що лімітуючим фактором процесу очищення стоків є температура, так як ефективність препарату у березні та травні має суттєву різницю майже за всіма параметрами. Оптимальне її значення для аеробних процесів 20 - 30 °С. Дуже чутливі

до неї бактерії нітрифікатори, їх найбільша активність спостерігається при 25 °С, це підтверджують результати досліджень. Азотовмісні компоненти, які знаходяться у воді утворюються внаслідок розкладання білкових сполук. Їх аміногрупи легко відщеплюються відповідними ферментами і перетворюються на іон NH_4^+ , тому для стічних вод підприємств харчової промисловості важливим показником є вміст амонійного азоту. Підвищена концентрація іонів амонію, й майже відсутність нітритів, до використання “Таміру”, вказує на нещодавнє забруднення води стоками. Зниження кількості іонів амонію при наявності нітритів і особливо нітратів, після додавання препарату, свідчить про ефективний процес очистки як наслідок зниження вихідних показників азотної групи впродовж тижня та інтенсифікацію процесу, основою якого є окислення солей амонію в нітрити та подальше окислення солей нітритної кислоти до солей нітратної кислоти:

а). окислення солей амонію в нітрити: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 4\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$

б). окислення солей нітритної кислоти: $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$

Наявність нітритів та нітратів обумовлює суттєве зниження БСК, так як нітрифікація амонійного азоту починається після окиснення вуглецевих сполук. Результати першого дослідження вказують, що зміна значень БСК та ХСК до та після очистки не суттєва, другого – ХСК впродовж 6 днів знизилось на 18 %, БСК на 36,5 %, показники третього дослідження відповідно становлять 82 % та 73,4 %, це свідчить про зменшення загального вмісту у воді органічних речовин, а, одже, й підвищення ефективності препарату.

До біогенних елементів відноситься також фосфор, оскільки він є необхідним для росту і нормальної життєдіяльності мікроорганізмів. Сполуки фосфору містяться, як правило, у набагато менших концентраціях, ніж азоту, але результати дослідів вказують на їх високий вміст, що пояснюється потраплянням поліфосфатів, які входять до складу миючих засобів, у стічні води.

Наявність іонів заліза у оброблюваних водах знижує активність сульфатотовідновлювальних бактерій і метаногенез стає важливим фізіологічним процесом біоценозу [505]. Особливий інтерес, в цьому плані, мають солі дво- та три-

валентного заліза. Фосфати гідролізуються до ортофосфатів та утворюють з іонами металів малорозчинні солі. Саме цим обумовлене зменшення іонів заліза, максимальна швидкість процесу при $\text{pH} > 7$, що підтверджують результати дослідження. У I-му досліді при $\text{pH} 4,5\text{--}5,1$ ефективність становить 22,5 %, у II-му при $\text{pH} 5,09\text{--}6,36$ — 33 %, у III-му при $\text{pH} 7,94\text{--}7,71$ — 65 %. Разом з іншими органічними сполуками вони утворюють в стічній воді дисперсну фазу. Важливим є кислотність середовища. Вона повинна бути в межах 6,5 - 8,5, але у процесі виробництва зменшується до 4,5–5,0. Відхилення від норми спостерігається у I-му та II-му досліді як результат зниження швидкості окиснення внаслідок уповільнення обмінних процесів у клітині мікроорганізмів, порушення проникності її цитоплазматичної мембрани. Зазначимо, що деякі представники ЕМ, в першу чергу молочнокислі бактерії, здатні впливати на величину даного показника, хоча і в певних межах.

Завислі речовини стічних вод заводу представлені частинками твердих продуктів переробки сировини та іншими домішками, які потрапляють до стоків під час миття обладнання. Основна їх частина (до 90 %) — це органічні речовини білкового походження, концентрація яких залежить від технологічного циклу виробництва за годинами доби, найбільша кількість надходить у початковий період обробки обладнання.

Велику роль відіграють фотосинтезуючі мікроорганізми, вони підтримують необхідний рівень розчинного кисню, що є важливим чинником для ефективної очистки, поглинають нестійкі органічні сполуки та пригнічують патогенну мікрофлору.

У результаті технологічних процесів різні мінеральні речовини, такі як хлориди і сульфати, потрапляють у стоки. В усіх пробах концентрація хлоридів перевищує допустимі значення у багато разів ($\text{ГДК}=100 \text{ мг/дм}^3$). Коли їх концентрація досягає 400 мг/дм^3 , велика кількість активних мікроорганізмів, гине, так як більшість мінеральних солей (KCl , NaCl) викликають плазмоліз у клітинах, у результаті чого вони руйнуються.

Оскільки характер забруднень стічних вод ТОВ “Інтер фуд” дозволяє використовувати в процесах їх очищення широкий спектр організмів, які мають різні метаболічні властивості та потреби, існує можливість ефективного очищення стічних вод та надання їм високих показників якості без утворення надмірного обсягу осаду. Для практичної реалізації необхідна розробка технологічної схеми біологічного очищення з урахуванням режиму надходження води, вмісту в ній біогенних елементів, завислих речовин, жирів, коливань рН та температури. Друга умова полягає в необхідності застосування аеробно-анаеробної суміші з огляду на високі концентрації забруднюючих речовин та різні швидкості окиснення окремих їх компонентів.

За результатами практичних досліджень на очисних спорудах ТОВ “Інтер фуд”, мікробіологічний препарат «Тамір» зарекомендував себе як засіб, який вже через 8 годин покращує основні органолептичні властивості, а саме зміна кольору, зникнення запаху, збільшення прозорості. Щодо хімічних показників, він дозволяє значно знизити концентрації шкідливих компонентів та поліпшити якість води, але це залежить від чинників оточуючого середовища, передусім температури та рН стоків, а також від концентрації забруднюючих та токсичних речовин, розчинного кисню, хлоридів та ін. Навіть після очистки вода за багатьма показниками, а саме концентрацією нітрат-іонів, амоній-іонів, фосфатів, хлоридів, не відповідає нормативам якості. Тому для підвищення ефективності препарату в процесі мікробіологічної очистки стоків необхідно більш детально дослідити чинники, що впливають на процес деградації забруднюючих речовин та використати його у комплексі з іншими методами очищення.

6.4 Застосування препарату «Тамір» для інтенсифікації процесів очищення комунально-побутових стоків

Одним з основних джерел забруднення річки Південний Буг є недостатньо очищені стічні води комунального підприємства «Прибузьке». На даний момент стічні води міста Нова Одеса піддаються біологічній обробці. Даний

метод базується на мінералізації органічних речовин переважно аеробними мікроорганізмами. Процес очищення здійснюється в умовах близьких до природних, при високій інтенсивності діяльності мікроорганізмів – в аеротенках і біофільтрах. Як результат, стічні води стають прозорими, значно зменшується їхнє бактеріальне та хімічне забруднення. Але існуючі методи біологічної очистки в більшості випадків не відповідають екологічним нормативам, потребують великих затрат, удосконалення та модернізації. Вимоги до складу стоків, що скидаються в каналізацію обґрунтовують необхідність розробки нових схем очищення, інтенсифікації роботи існуючих очисних споруд. Останнє може бути забезпечено як шляхом вдосконалення конструкцій, так і додатковим включенням нових ефективних технологій, які забезпечують необхідний ступінь очищення.

У даний час процес очищення стічних вод міста Нова Одеса має велике екологічне значення. Підвищення вимог до якості очищених стоків змушує шукати більш ефективні та екологічно безпечні способи видалення забруднень із стічних вод.

Основними забрудненнями стічних вод є фізіологічні виділення людей і тварин, відходи, що виходять при митті продуктів харчування, кухонного посуду, прання білизни, миття приміщень, а також стічні води Новоодеського сирзаводу. Побутові та виробничі стічні води містять значні кількості органічних речовин, здатних швидко загнивати, що обумовлює можливість масового розвитку різних мікроорганізмів, у тому числі патогенних бактерій. Все це представляє серйозну загрозу для населення і вимагає негайного видалення стічних вод за межі житлової зони та їх очищення.

У стічних водах присутні жирові відкладення та різні шкідливі речовини, ГДК яких значно перевищує норму. Результати вимірювань речовин, які потрапляють в річку Південний Буг від комунального підприємства «Прибузьке», наведені у таблиці 6.9.

Таблиця 6.9 - Результати вимірювань концентрацій речовин при скиді в річку Південний Буг за 2011 р.

Показник						
Назва	Позна-чення одиниці вимірювання	Результат вимірювання				Нормо-ване значення*
		I кв-л	II Кв-л	III кв-л	IV Кв-л	
Водневий показ-ник	од.рН	8,6	7,5	8,1	8,1	9
Завислі речовини	мг/дм ³	1175	80	19	20	15
Сухий залишок	мг/дм ³	1474	1745	2515	2157	1000
Кисень розчинений	мг/дм ³	7,9	7,9	7,8	9,0	10,0
БСК ₅	мгО ₂ /дм ³	123,0	95,8	13,1	15,0	15,0
ХСК	мгО/дм ³	450	290	80	80	80
Амоній-іон	мг/дм ³	125,1	88,8	4,6	3,7	4,0
Нітрит-іони	мг/дм ³	21,03	0,08	0,77	0,61	0,08
Нітрат-іони	мг/дм ³	14,7	1,4	160,2	110,0	40,0
Хлорид-іони	мг/дм ³	445,3	340,0	340,9	365,0	300,0
Сульфати	мг/дм ³	845,0	381,7	688,4	705,0	100,0
Фосфати	мг/дм ³	17,723	10,978	0,374	0,410	0,170
Нафтопродукти	мг/дм ³	0,04	0,04	0,30	0,30	0,05
Аніонні СПАР	мг/дм ³	0,10	0,08	0,05	0,05	0,10
Залізо	мг/дм ³	1,84	1,40	0,30	0,35	0,10
Лужність загальна	ммоль/дм ³	11,2	12,5	7,6	7,3	<8,3

Примітка: *нормативи якості стічних вод згідно з СанПін 4630-88 „Санитарные правила и нормы охраны поверхностных водоемов от загрязнения”

Дослідження ефективності «Таміру» проводились на очисних спорудах комунального підприємства «Прибузьке», в період 21.04.2012 – 24.04.2012 в одному з відстійників. Виток стоків був перекритий. Впродовж 24 години ємність заповнювалась до показника 100 м³. В якості деструктора забруднень ви-

користували мікробіологічний препарат «Тамір». Ефективна концентрація для висококонцентрованих стоків 1:1500.

21 квітня о 9.00 було відібрано проби стоків до початку експерименту, у кількості 3 дм³ у скляну ємність. Додали 66 дм³ робочого розчину. Після перемішування за допомогою аератора води з препаратом, зона освітлення була відділена від зони аерації шляхом перекриття переливу. Утворилось дві зони: з аерацією та без. Далі проби відбирались з інтервалом в 4, 12, 24, 48, 72 години з обох зон. Температура води реєструвалась у температурній картці 3 рази на добу та складала в середньому 18–20 °С.

Результати оцінювання за органолептичними та хімічними показниками, проведені у хіміко–аналітичній лабораторії СЕС, представлені в таблиці 6.10 та 6.11.

Таблиця 6.10 - Основні показники стоків КП «Прибузьке» з використанням препарату «Тамір» та аерацією

Назва	Результат вимірювання					
	До очищення	4 години	12 години	24 години	48 годин	72 години
1	2	3	4	5	6	7
pH	8,6	8,2	7,8	7,5	7,5	7,5
Завислі речовини, мг/дм ³	546,7	456,6	56,0	20,0	24,0	20,0
Сухий залишок, мг/дм ³	2967,7	2745,0	2515,0	2157,0	2245,0	1300,7
Розчинений кисень, мг/дм ³	5,9	7,9	6,9	9,0	9,5	10,4
БСК, мг O ₂ /дм ³	123,0	95,8	13,1	15,0	15,0	15,0
ХСК, мг O ₂ /дм ³	650,0	490,0	280,0	120,0	87,0	90,0
Амоній-іон, мг/дм ³	12,1	8,8	4,6	3,7	4,3	3,2
Нітрит-іон, мг/дм ³	1,03	2,08	2,77	1,61	2,27	1,80

Продовження таблиці 6.10

1	2	3	4	5	6	7
Нітрат-іон, мг/дм ³	56,9	46,8	54,3	57,8	44,6	43,0
Хлорид-іони, мг/дм ³	445,3	340,0	340,9	365,0	346,4	307,0
Сульфати, мг/дм ³	445,0	381,7	388,4	305,0	254,9	233,9
Жири, мг/дм ³	23,50	13,97	13,37	8,00	6,60	5,42
Запах, бали	5	5	3	2	1	1

Таблиця 6.11 - Основні показники стоків КП «Прибузьке» з використанням препарату «Тамір», без аерації

Назва	Результат вимірювання					
	До очи- стки	Після				
		4 години	12 годин	24 години	48 годин	72 години
1	2	3	4	5	6	7
pH	8,6	8,0	7,8	6,9	7,2	7,2
Завислі речо- вини, мг/дм ³	546,7	342,9	155,0	76,0	78,6	31,2
Сухий за- лишок, мг/дм ³	2967,7	2665,0	2815,6	2147,3	1498,0	1350,7
Розчинений кисень, мг/дм ³	5,9	7,9	5,9	6,0	6,5	7,1
БСК, мг О ₂ /дм ³	123,0	95,8	53,1	45,0	23,6	21,0
ХСК, мг О ₂ /дм ³	650	490	283	126	87	90
Амоній-іон, мг/дм ³	12,1	7,8	3,3	3,7	2,3	5,2
Нітрит-іон, мг/дм ³	1,03	1,10	2,50	1,11	1,27	1,80
Нітрат-іон, мг/дм ³	56,9	60,8	54,6	51,8	34,6	51,1
Хлорид- іони, мг/дм ³	445,3	342,0	240,9	265,0	146,4	217,0

Продовження таблиці 6.11

1	2	3	4	5	6	7
Сульфати, мг/дм ³	445,0	343,9	378,3	345,0	284,8	253,0
Жири, мг/дм ³	23,50	22,97	19,37	12,00	16,00	10,42
Запах, бали	5	5	3	3	2	1

Як видно з наведених результатів, ефективність очищення води значно вища за умов аерації, ніж при звичайному відстоюванні.

Результати дослідів вказують, що без аерації показник БСК змінився на 83 %, з аерацією на 88 %, показник ХСК як без аерації, так і з аерацією змінився на 86 %. Зміна значень БСК та ХСК суттєва, це свідчить про зменшення загального вмісту у воді органічних речовин, а, отже, й підвищення ефективності препарату. Кількість завислих речовин без аерації змінилася на 94 %, а з аерацією – на 96 %. Показник розчиненого кисню змінився без аерації на 83 %, а з – на 86 %. При використанні «Таміру» без аерації сульфати знизилися на 43 %, а з аерацією – на 48 %. Хлорид-іони без аерації зменшилися на 51 %, а з аерацією – на 31 %.

Крім того, було проведено експеримент на очисних спорудах комунального підприємства міста Южноукраїнська в період з 8.04.2011 по 19.04.2011.

Проби води були відібрані з першого коридору аеротенків проммайданчика та господарсько-побутової каналізації, а також з відстійників. В якості деструктора забруднень використовували мікробіологічний препарат «Тамір». Ефективна концентрація для комунально-побутових стоків 1:1500.

Результат оцінювання за органолептичними, хімічними та бактеріологічними показниками через різні проміжки часу (вісім годин, три доби, тиждень) наведені у табл. 6.12 та 6.13.

Проблема очищення стічних вод з міських територій визначає ступінь добробуту всіх водних об'єктів. У господарсько-побутових стічних водах близько 42 % забруднень складають мінеральні речовини, 58 % – органічні

речовини. При надходженні у водойми стічних вод без очистки спостерігається дефіцит кисню і накопичення сірководню, посилене розмноження ціанобактерій і синьо-зелених водоростей («цвітіння» води або евтрофікація), що в свою чергу викликає масовий замор водних організмів, особливо промислових видів риби.

Таблиця 6.12 - Результати дослідження стічних вод на проммайданчику міста Южноукраїнська за органолептичними та хімічними показниками з використанням препарату «Тамір»

Показники	Норма*	Результати аналізів							
		Вода з першого відстійника				Вода з аеротенків			
		стічна вода	через 8 год.	через 3 доби	через 7 діб	до	через 8 год.	через 3 доби	через 7 діб
Запах, бали	<1	5	3	2	2	4	3	3	3
Прозорість, см	<10	3	5	10	13	5	7	7	10
pH	6,5-8,5	7,5	6,9	6,9	6,9	7,3	7,1	7,0	7,0
Аміак, мг/дм ³	<2,5	0,6	11,6	11,6	18,9	12,0	3,2	3,2	3,2
Нітрати, мг/дм ³	<45,00	—	—	—	—	51,20	57,64	56,55	53,43
Нітрити, мг/дм ³	<3,3	—	—	—	—	0,07	0,90	0,83	0,93
Сульфати, мг/дм ³	<500,0	343,7	335,9	334,8	334,8	387,1	386,9	386,9	386,9
Хлориди, мг/дм ³	<350,0	118,4	94,9	92,1	90,4	105,8	101,4	101,6	101,0
Фосфати, мг/дм ³	<3,50	6,79	6,67	6,67	6,67	6,85	12,71	11,80	12,32
ХСК, мг O ₂ /дм ³	<30,0	128,9	28,9	40,0	32,0	30,3	23,4	20,0	20,0
Сухий залишок, мг/дм ³	<1000	504	1352	1500	1500	1676	1665	1200	1040

Таблиця 6.13 - Результати дослідження стічних вод господарсько-побутової каналізації міста Южноукраїнська за органолептичними та хімічними показниками з використанням препарату «Тамір»

Показники	Норма*	Результати аналізів							
		Вода з першого відстійника				Вода з аеротенків			
		стічна вода	через 8 год	через 3 доби	через 7 діб	до	через 8 год	через 3 доби	через 7 діб
Запах, бал.	<1	5	3	2	2	4	3	3	3
Прозорість, см	<10	3	5	10	13	5	7	7	10
pH	6,5-8,5	7,51	6,61	6,98	6,98	7,03	6,76	6,76	6,76
Аміак, мг/дм ³	<2,5	37,0	32,4	20,4	14,3	6,8	6,0	3,6	3,6
Нітрати, мг/дм ³	<45	—	—	—	—	39,80	43,53	44,57	42,01
Нітрити, мг/дм ³	<3,3	—	—	—	—	0,35	16,92	16,81	16,54
Сульфати, мг/дм ³	<500	96,1	80,1	76,2	76,2	159,9	133,7	134,6	132,8
Хлориди, мг/дм ³	<350	132,9	126,6	116,6	100,4	119,4	111,2	106,7	106,7
Фосфати, мг/дм ³	<3,5	12,36	12,36	12,36	12,36	13,34	20,42	20,42	20,42
ХСК, мг O ₂ /дм ³	<30	128	43	30	30	25	21	18	18
Сухий залишок, мг/дм ³	<1000	3108	852	753	700	538	1232	1000	965

Примітка: *Нормативи якості стічних вод згідно з СанПін 4630-88 „Санитарные правила и нормы охраны поверхностных водоемов от загрязнения”

Біохімічна очистка стічних вод відбувається у два етапи: сорбція поверхнею тіл бактерій розчинених органічних речовин і колоїдів; окиснення і мінералізація розчинених та адсорбованих речовин мікроорганізмами.

Аеробна біологічна очистка є основним методом, що видаляє до 70 % забруднень по ХСК, визначає якість очищення і споживає найбільшу кількість енергії. У діапазоні низьких навантажень ефективність по даному показнику може досягати 90 %. Ефективність за ХСК для відстійників проммайданчика та господарсько-побутових стоків у середньому складає 71,5 %, відповідно, для аеротенків 21,4 % (табл. 6.12, 6.13).

При цьому активно йдуть процеси нітрифікації, значення pH середовища знижується, що підтверджують результати досліджень, внаслідок зменшення концентрації амонійного азоту та утворення нітратів, а ефективність нітрифікації й очищення в цілому може бути лімітована запасом лужності. Зниження показників pH впливає на інтенсивність обміну речовин у бактерій, а при pH нижче 5 бактерії витісняються грибами.

Згідно отриманих результатів, можна зробити наступні висновки: впродовж перших 8 годин значно покращуються органолептичні показники води, а саме зникає запах, збільшується прозорість, на 3 добу проби відібрані з перших відстійників проммайданчика та комунальних стоків відповідають нормативам якості по прозорості, а з аеротенків на 7-ому добу.

Підвищення концентрації аміаку та відсутність нітритів та нітратів у першому відстійнику проммайданчика свідчить про активний початок процесу розкладання органічних речовин. Так як окиснення амонійного азоту починається після того, як органічні речовини практично трансформовані, а діяльність гетеротрофної мікрофлори знаходиться у стаціонарному режимі. Зменшення аміаку майже до нормованих значень з утворенням нітритів та нітратів у зразку, відібраного з аеротенку, вказує на наближення до завершення процесу окиснення:



Слід враховувати, що метаболізм автотрофних нітрифікаторів, до яких відносяться деякі представники ЕМ, протікає оптимально лише при pH від 7 до 8. Діапазон pH , в якому відбувається повна нітрифікація від аміаку до нітрату, дуже вузький, оскільки вільний аміак (при високих значеннях pH), та азотна

кислота (при низьких значеннях pH) мають токсичну дію на нітрифікаторів. Відомо, що концентрації вільного NH_3 та вільної HNO_2 залежать від pH середовища.

Утворений в результаті гідролізу білків фосфор присутній у воді у вигляді фосфатів.

Сульфати та хлориди важко піддаються біологічному розкладанню, тому їх значення практично не змінюються та знаходяться в діапазоні допустимих. Анаеробні організми майже не впливають на кількість сульфатів у воді, а анаероби відновлюють їх до сульфідів [506, 507].

Велику роль відіграють фотосинтезуючі мікроорганізми, вони підтримують необхідний рівень розчинного кисню, що є важливим чинником для ефективності очистки, поглинають нестійкі органічні сполуки та пригнічують патогенну мікрофлору.

У процесі життєдіяльності мікроорганізми активно синтезують ліполітичні, амілазолітичні, карбогідразні, та інші ферменти, що розкладають органічні речовини. При біологічному очищенні значна частина забруднюючих компонентів трансформується. Розчинені та завислі органічні речовини у результаті метаболічної активності мікроорганізмів перетворюються на біологічну масу [508, 509]. При зниженні вмісту органіки у воді до певної межі, життєдіяльність мікроорганізмів триває за рахунок накопичених поживних речовин або за рахунок їх власної маси, тобто відбувається відмирання та окиснення мікроорганізмів зі зниженням загальної маси.

Чисельні переваги корисних мікроорганізмів біопрепарату забезпечують прискорене відмирання в стоках патогенної та умовної патогенної мікрофлори за принципом пробіотичного антагонізму (табл. 6.14, 6.15).

Оскільки характер забруднень стічних вод дозволяє використовувати в процесах їх очищення широкий спектр організмів, які мають різні метаболічні властивості та потреби, існує можливість ефективного очищення стічних вод та надання їм високих показників якості без утворення надмірного об'єму осаду. Для практичної реалізації необхідна розробка технологічної схеми біологічно-

го очищення з урахуванням режиму надходження води, вмісту в ній біогенних елементів, завислих речовин, жирів, коливань pH та температури. Друга умова полягає в необхідності застосування аеробно-анаеробної суміші з огляду на високі концентрації забруднюючих речовин та різні швидкості окиснення окремих їх компонентів.

Таблиця 6.14 - Показники зміни колі-індексу з використанням “Таміру”

Час експерименту, години	Міська господарсько-побутова каналізація	Проммайданчик
0	$8,3 \cdot 10^8$	$0,1 \cdot 10^8$
8	$1,1 \cdot 10^7$	$0,1 \cdot 10^7$
72 (3 доби)	$8,6 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$
168 (7 діб)	$0,1 \cdot 10^6$	$0,6 \cdot 10^6$

Таблиця 6.15 - Загальна зміна мікробного числа при використанні “Таміру”

Час експерименту, години	Міська господарсько-побутова каналізація	Проммайданчик
0	$2,4 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$
8	$0,2 \cdot 10^9$	$0,7 \cdot 10^9$
72 (3 доби)	$0,2 \cdot 10^9$	$0,6 \cdot 10^9$
168 (7 діб)	$0,2 \cdot 10^9$	$0,6 \cdot 10^9$

Таким чином, за результатами практичних досліджень на комунальних очисних спорудах міст Нова Одеса та Южноукраїнськ, мікробіологічний препарат “Тамір” зарекомендував себе як засіб, який через 8 годин покращує основні органолептичні властивості, а саме зміну кольору, зникнення запаху, збільшення прозорості. Щодо хімічних показників, він дозволяє значно знизити концентрації шкідливих компонентів та поліпшити якість води, але це залежить від чинників оточуючого середовища, передусім температури та pH стоків, а також від концентрації забруднюючих та токсичних речовин, розчинного кисню, хлоридів та ін. Для підвищення ефективності препарату в процесі мікробіологічної очистки стоків необхідно більш детально дослідити чинники, що

впливають на процес деградації забруднюючих речовин та використовувати його у комплексі з іншими методами очищення.

Препарат «Тамір» було також використано для підвищення ефективності очищення стічних вод на очисних спорудах м. Скадовська.

З кожним роком відбувається зростання рівня антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Ріст населення міст та розширення виробництв супроводжується збільшенням надходження стоків у внутрішні водоймища, які стають джерелом забруднення річок, озер та морів хвороботворними бактеріями, гельмінтами, хімічними речовинами, сприяють процесам евтрофікації водойм та накопиченню хімічних речовин, які мігрують ланцюгами живлення та призводять до деградації гідроекосистем та погіршення здоров'я населення. Особливо гостро постає проблема чистоти рекреаційних зон, де важливим показником епідемічного благополуччя оздоровчих закладів є саме стан відкритих водоймищ, які використовуються для культурно-рекреаційних потреб. Курортні міста та рекреаційні зони відпочинку Херсонської області в основному розташовані на морських узбережжях, де оздоровленню сприяють кліматичні умови регіону. Глибина акваторії в багатьох місцях морського узбережжя найбільше пристосована для відпочинку дітей. В районі курорту «Скадовськ» зосереджені найкращі пляжні ресурси північного берегу Джарилгацької затоки.

Якісні зміни вод Каркінітської та Джарилгацької заток значною мірою сформовані скидами дренажних вод із зрошуваних масивів та скидними водами з каналізаційних систем міст та курортних зон. Зокрема, експлуатація магістрального напірного колектора, що приймає стічні води м. Скадовська і всієї скадовської рекреаційної зони, пов'язана з безперервним виникненням аварійних ситуацій та скиданням стоків в земляні накопичувачі, що розташовані у прибережній зоні Джарилгацької затоки. З цих ємностей нечистоти просочуються безпосередньо в затоку [510].

Метою досліджень був аналіз можливості доочищення стічних вод КП «Очисні споруди» Скадовської міської ради Херсонської області для доведення їх якості до нормативів гранично допустимих скидів.

Очисні споруди м. Скадовськ побудовані ще в 1974 році. Навантаження у I, II, IV кварталах становить у середньому – 1000 м³/добу, у III кварталі зростає до 2000 м³/добу у зв'язку з курортним сезоном і зростанням кількості комунально-побутових стоків. Стічні води з КП надходить до моря, 1,5 км від берегової лінії.

Результати вимірювань показників стічних вод протягом трьох кварталів 2013 року представлені у таблиці 6.16.

Таблиця 6.16. - Показники якості стічних вод КП «Очисні споруди» (2013 р.)

№ п/п	Показники	До очищення, мг/дм ³			Після очищення, мг/дм ³			ГДК
		I кв-л	II кв-л	III кв-л	I кв-л	II кв-л	III кв-л	
1.	Завислі речовини, мг/дм ³	166,6	120,5	104,9	14,6	13,3	12,6	20
2.	Мінералізація, мг/дм ³	1323,7	1548,4	1634,0	1116,0	1191,0	1240,0	1000,0
3.	Фосфати, мг/дм ³	6,5	7,0	6,5	2,3	1,7	2,8	0,17
4.	Залізо, мг/дм ³	0,17	0,13	0,26	0,04	0,03	0,06	0,05
5.	Нітрити, мг/дм ³	-	-	-	0,2	0,14	0,23	0,08
6.	Нітрати, мг/дм ³	-	-	-	34,8	35,6	35,9	40,0
7.	ХСК, мг О ₂ /дм ³	280,0	314,2	233,0	53,8	59,3	58,8	до 80,0
8.	Азот амонійний, мг/дм ³	73,9	72,3	92,8	3,3	3,6	4,5	0,5
9.	Хлориди, мг/дм ³	242,0	275,8	296,9	180,1	225,8	214,5	228,0
10.	БСК ₅ , мг О ₂ /дм ³	205,5	204,4	190,0	12,3	11,7	13,5	15,0
11.	Сульфати, мг/дм ³	159,3	167,4	169,6	120,0	109,5	134,0	154,77

Стічні води після проходження багатоступеневого очищення не відповідають нормативним значенням за такими показниками як концентрація фосфатів, нітритів, заліза та азоту амонійного, особливо, у період зростання навантаження на очисні споруди (III квартал), що показано на рис. 6.12.

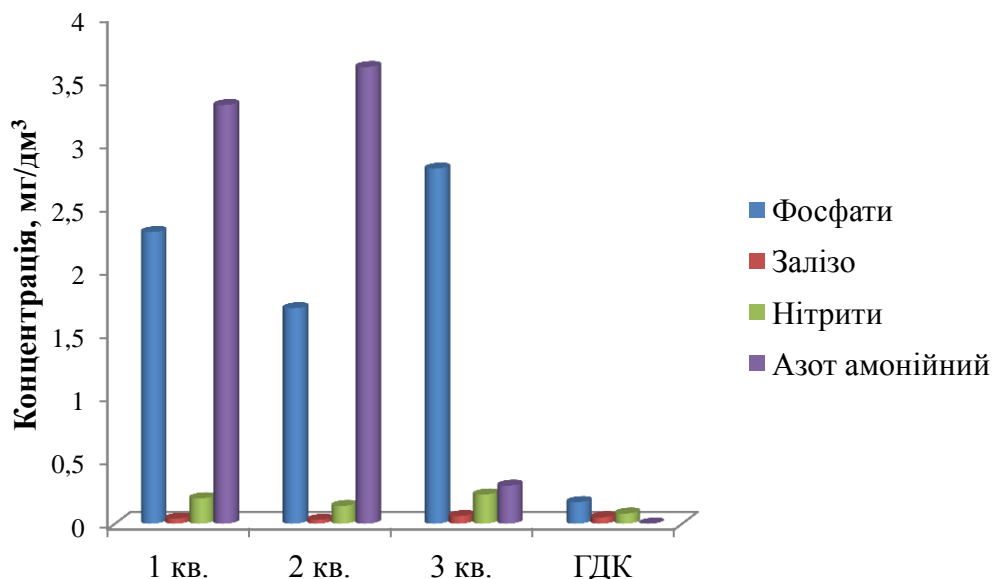


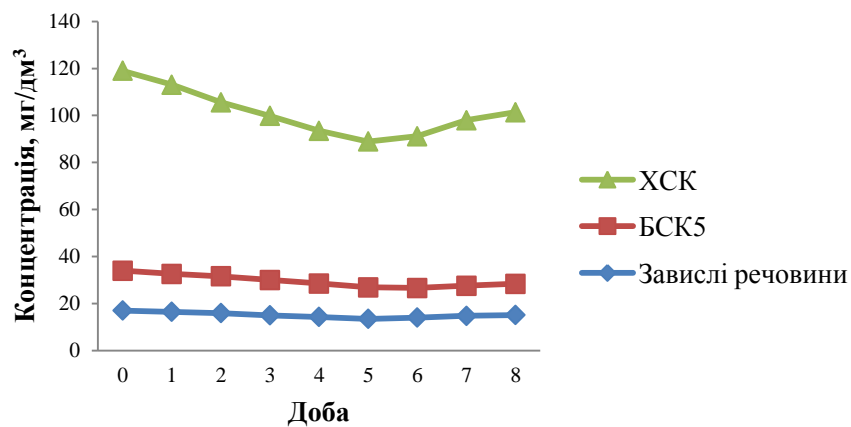
Рисунок 6.12 – Хімічні показники якості води після очищення, що перевищують нормативні значення

Як засіб доочищення води застосований мікробіологічний препарат «Тамір» (концентрат) серії ЕМ у розведенні 1:1000, який додавали у аеротенки.

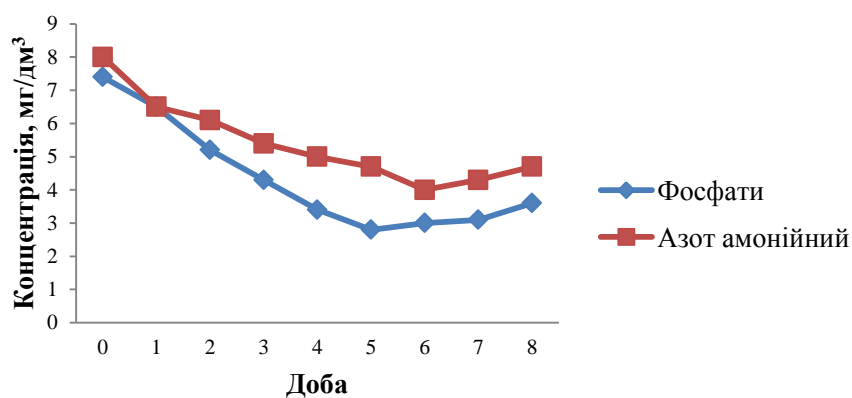
Ефективні мікроорганізми, які входять до його складу, синтезують корисні речовини з органічних речовин, використовуючи сонячне світло та енергію розкладання. При цьому утворюються амінокислоти, нуклеїнові кислоти, біоактивні речовини, які стимулюють ріст нормальної мікрофлори та пригнічують патогенну [23, 486, 513]. Особливістю даного біопрепарату є поєднання анаеробної та аеробної мікрофлори, що значно підвищує ступінь очищення, так як деградація органічних речовин мікроорганізмами в різних умовах здійснюється за різними енергетичними балансами сумарних реакцій, описаних у роботі [514].

Результати застосування препарату представлені на рис. 6.13. Воду з аеротенків аналізували до додавання препарату (точка 0) та протягом 8 діб за 16 показниками.

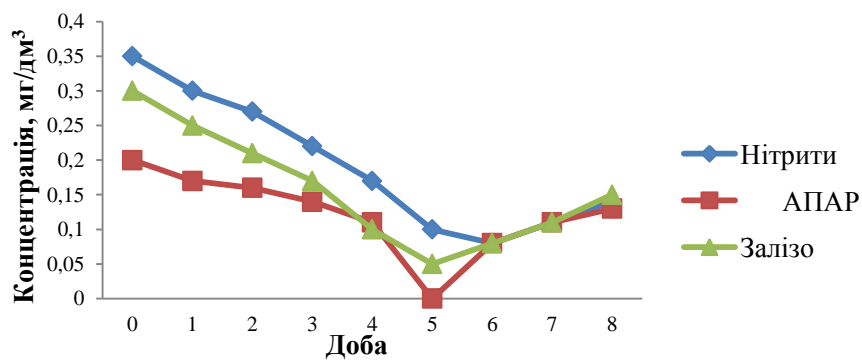
У результаті проведених досліджень показане суттєве зниження концентрації забруднюючих речовин та показників БСК та ХСК стічної води протягом 5 діб, далі відбувається поступове погіршення якості води, що свідчить про необхідність повторного додавання препарату «Тамір» до аеротенків.



а).



б).



в).

Рисунок 6.13 – Результати застосування препарату «Тамір» в аеротенках протягом 8 діб: динаміка зміни концентрації а). ХСК, БСК₅ та завислих речовин; б). фосфатів та азоту амонійного; в). заліза, АПАР та нітритів

На наступному етапі додавання препарату відбувалося через кожні 5 діб. Результати експерименту, який проводився протягом червня 2014 року, представлені у таблиці 6.17.

Таблиця 6.17 – Показники якості стічних вод КП «Очисні споруди» до та після очищення з додаванням препарату «Тамір» (середні значення за червень 2014 року)

№ з/п	Показники	До очищення	Після очищення	ГДК
1.	Прозорість, см	1,45	24,00	≥ 20
2.	pH	7,25	7,25	6,5÷8,5
3.	Концентрація активного мулу, мг/дм ³	0,90	—	—
4.	Розчинений кисень, мг/дм ³	3,90	4,15	$\geq 6,00$
5.	Завислі речовини, мг/дм ³	119,0	10,5	$\leq 15,0$
6.	Мінералізація, мг/дм ³	669	1030	1000
7.	Фосфати, мг/дм ³	8,95	0,2	0,17
8.	Залізо, мг/дм ³	0,32	0,04	0,05
9.	Азот амонійний, мг/дм ³	54,75	0,45	0,5
10.	Нітрати, мг/дм ³	0,0	31,5	40,0
11.	Нітрити, мг/дм ³	0,00	0,07	0,08
12.	Хлориди, мг/дм ³	271,5	193,8	300,0
13.	Сульфати, мг/дм ³	170	151	100
14.	ХСК, мг O ₂ /дм ³	160,0	61,5	80
15.	БСК ₅ , мг O ₂ /дм ³	150,00	13,00	$\leq 15,0$

За даними таблиці видно, що такі показники як концентрація заліза, азоту амонійного та нітритів в результаті очищення досягли нормативних значень за даними місячного спостереження. У наступному експерименті препарат був за-

стосований протягом всього III кварталу у період найбільшого навантаження на очисні споруди, забезпечивши високу ефективність очищення води.

6.5 Визначення чинників, які впливають на мікробіологічну біодеструкцію нафтових вуглеводнів

Екологічна ситуація, що пов'язана з нафтовим забрудненням поверхневих вод, підземних горизонтів та ґрунтів в Миколаївській області досить напружена. Промисловий комплекс і багатогалузеве сільське господарство здійснюють значний негативний вплив на довкілля. Незважаючи на те, що обсяги виробництва продукції в області за останні десятиліття значно знизились, ступінь техногенного навантаження на основні складові екосистеми залишається суттєвим [511].

Відомі способи очищення природного середовища від нафти потребують покращення їхніх експлуатаційних можливостей, комплексного вирішення проблем знешкодження забруднень незалежно від умов середовища, відповідності нормам екологічної безпеки. На сьогоднішній день існує велика кількість методів очищення води від вуглеводнів, але найбільш дешевим, безпечним та перспективними є біологічний [19, 384].

Більшість синтетичних органічних речовин, у тому числі й нафтопродукти, можуть підлягати біодеградації, що робить біологічні методи очищення альтернативним вирішенням багатьох екологічних проблем. Здатність швидко адаптуватися до нових умов навколишнього середовища, широкий набір ферментних систем дають змогу їм використовувати різні органічні сполуки як джерело енергії та вуглецю і тим самим піддавати деструкції токсичні, канцерогенні та мутагенні речовини, до складу яких входять і нафтопродукти. Для прискорення біологічної деструкції вуглеводнів широко використовуються мікробіологічні методи, які полягають у внесенні в забруднене середовище виділених з природних еконіш активних штамів вуглеводнеоокиснювальних мікроор-

ганізмів або створених на їхній основі препаратів. Часто це єдина можливість збереження екологічної чистоти навколишнього середовища без порушення природних біоценозів. Із зменшенням концентрації вуглеводнів у воді відбувається активізація місцевого мікробіоценозу, інтенсифікується метаболізм забруднених водойм, що забезпечує повне відновлення рівноваги екосистем, яка існувала до забруднення [386].

Самоочищення екосистем, забруднених нафтою та нафтопродуктами, – це стадійний біогеохімічний процес трансформації, пов'язаний з процесом відновлення біоценозу. У результаті біотичних взаємодій відбувається біотрансформація фізико-хімічних форм забруднень та їх руйнування у процесі біохімічного окислення. Для різних природних зон тривалість окремих стадій цих процесів різна. Важливу роль відіграє склад нафти, наявність солей, початкова концентрація забруднюючих речовин. Мікробне окислення вуглеводнів – один з провідних чинників процесу елімінації нафти. У результаті діяльності мікроорганізмів відбувається трансформація нафтового забруднення до простих сполук, накопичення нової органічної речовини і як наслідок – наростання біомаси мікроорганізмів і, тим самим, включення вуглеводневих компонентів у загальний кругообіг вуглецю в водному середовищі [19, 384, 385].

При потраплянні в морське середовище нафта і нафтопродукти швидко припиняють існування як вихідні субстрати і розділяються на агрегатні фракції у вигляді плівок, розчинених і завислих форм, емульсій, акумульованих у водних організмах сполук, причому домінуючою міграційною формою зазвичай є емульгована і розчинена нафта. У перші години появи нафтового забруднення домінуючими є фізико-хімічні процеси, інтенсивність яких залежить від властивостей конкретного виду нафти, її густини, в'язкості, коефіцієнта теплового розширення, температури повітря і сонячного освітлення. Проте, фізичні фактори є лише фоном, на якому відбувається корінна деградація нафти хімічним або біологічним шляхом.

Всі реакції мікробіологічного перетворення вуглеводнів є окисними процесами. Для біодеградації необхідна наявність у середовищі електронних акце-

пторів: в аеробних умовах – кисню, в анаеробних – нітратних і сульфатних сполук. Кінцевими продуктами біотрансформації в аеробних умовах є CO_2 і H_2O , в анаеробних – CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2S [387]. Біохімічні процеси деградації нафти за участю мікроорганізмів включають у себе декілька типів ферментних реакцій на основі оксигенази, дегідрогеназ і гідролаз, які здійснюють ароматичне та аліфатичне гідроксилування, окисне дезамінування, гідроліз та інші біохімічні перетворення вихідних нафтових речовин і проміжних продуктів їхнього розпаду. Окиснення вуглеводнів більшістю мікроорганізмів здійснюється за допомогою адаптивних ензимів у присутності молекулярного кисню. Проміжними продуктами при розпаді вуглеводнів найчастіше є спирти, альдегіди і жирні кислоти. Споживання нафтових вуглеводнів аеробами супроводжується утворенням високомолекулярних спиртів, нафтових кислот, альдегідів та ефірів, а також утворення низькомолекулярних органічних сполук, зокрема, летких жирних кислот, які можуть використовуватися анаеробними бактеріями – метаноутворюючими та сульфатовідновлювальними [512].

За сприятливих умов нафтоокислюючі бактерії руйнують практично всі вуглеводні від метану до самих важких залишків. Проте, найбільш важкі фракції нафти важче піддаються впливу. Частково це обумовлено малою здатністю до диспергування, а також тим, що вони мають меншу площу поверхні. Парафіни легко піддаються деградації, проте ароматичні вуглеводні є найбільш прийнятними джерелами вуглецю та енергії для бактерій. У морському середовищі окиснення нафти протікає за наступними шляхами: пряме окиснення до CO_2 , H_2O і органічних речовин; перетворення нафти в такі поверхнево-активні речовини, як жирні кислоти, емульгуючі, більш стійкі компоненти сирової нафти; окиснення до проміжних форм [384]. Продукти неповного окиснення вуглеводнів (гідропероксида, спирти, кетони, альдегіди, ліпіди, органічні кислоти, амінокислоти, нуклеотиди, пігменти, цукри, полісахариди, феноли), у свою чергу, є субстратом для мікробної атаки. Вибіркове відношення бактерій до різних вуглеводнів може бути зумовлене характером розподілу їх у водних середовищах і механізмом проникнення у клітину. Згідно з існуючими уявленнями, кінетика

накопичення вуглеводнів у клітинах має ступінчастий характер. Перша стадія – сорбція на поверхні клітини, друга – метаболічна, при якій відбувається дифузія вуглеводнів через клітинну стінку і розчинення в ліпідах цитоплазматичної мембрани.

До основних чинників, які впливають на доступність вуглеводнів для бактеріального окислювання належать: наявність у мікроорганізмів відповідної системи ферментів, відносна розчинність вуглеводню, придатність вуглеводню до транспорту через клітинну оболонку, відсутність специфічної токсичної дії на цитоплазму самого вуглеводню чи продуктів його окиснення [384].

У навколишньому середовищі нафтопродукти головним чином розкладаються бактеріями, водоростями, дріжджами та грибами, але ця здатність дуже варіабельна – від 6 % до 82 % у грибів, 0,13–50 % у бактерій, 0,003–100 % у морських бактерій. Найбільш активними у біодеградації вуглеводнів є бактерії *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas* та коринеформи. Серед дріжджів і грибів, здатних розкладати вуглеводні, виділені *Aureobasidium*, *Candida*, *Rhodotorula*, *Sporobolomyces*, із ґрунтів – *Trichoderma* та *Mortierella*, *Aspergillus* та *Penicillium* [387] (рис. 6.14).



Рисунок 6.14 – Основні штами мікроорганізмів-деструкторів нафтопродуктів

Окремі мікроорганізми здатні метаболізувати лише обмежену кількість вуглеводневих субстратів. Їх сукупність з усіма можливими ензиматичними властивостями може ефективніше, ніж поодинокі види, руйнувати комплексну суміш вуглеводнів у воді [41–44] (рис. 6.15).

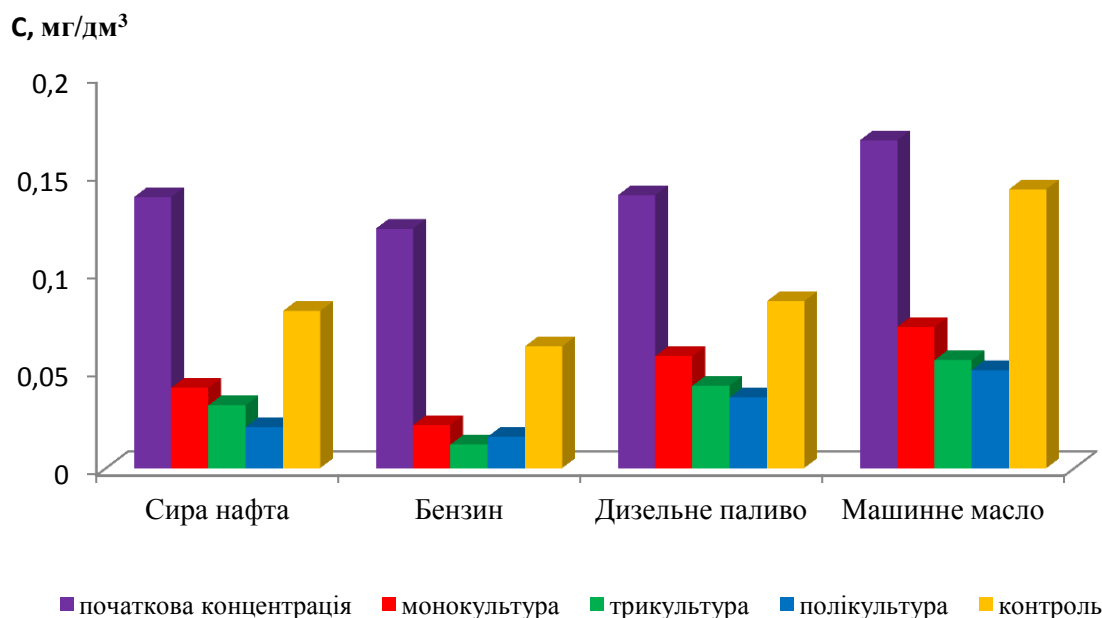


Рисунок 6.15 – Ефективність деструкції нафтових вуглеводнів мікроорганізмами у стаціонарних умовах

Основною проблемою при мікробіологічній біодеструкції є підвищення ефективності мікробної ремедіації за допомогою різноманітних факторів: температури, аерації, ступеня дисперсії нафти, кислотно-лужної рівноваги, наявності біогенних сполук.

Велике значення відіграє склад нафтопродуктів, компоненти яких класифікують за категоріями: аліфатичні, аліциклічні, ароматичні і поліциклічні ароматичні вуглеводні. Аліфатичні вуглеводні є яскравим прикладом органічних речовин, що підлягають аеробній біодеградації. Найлегше руйнуються алкани, далі алкени й алкіни. Компоненти, які складаються з прямих ланцюгів, легше деградують, ніж такі, які мають розгалужені ланцюги. Біодеградація алканів найкраще відбувається для компонентів, у яких є 10 атомів карбону у ланцюзі.

Дуже короткі алкани (метан, етан, пропан і бутан) присутні як гази і можуть бути використані як первинні субстрати чи кометаболіти деградації [387]. Ароматичні вуглеводні можуть деградувати під час аеробних і анаеробних біологічних процесів. Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) складаються із двох і більше ароматичних кілець. Зі збільшенням числа кілець розчинність сполук у воді зменшується, а стійкість до деградації – збільшується. ПАВ можуть піддаватись аеробній і анаеробній біодеградації [387].

У процесі біологічного окиснення нафти важливе значення має наявність у середовищі оптимальних концентрацій азоту і фосфору, тому для більш ефективного очищення мікроорганізмами забруднених нафтою екосистем разом з ними вносять і відповідні мінеральні компоненти.

Скиди вуглеводнів у водне середовище, яке містить низьку концентрацію неорганічних поживних речовин, часто призводять до підвищення співвідношення карбон/нітроген або співвідношення карбон/фосфор у середовищі, що, у свою чергу, може негативно впливати на ріст і поділ мікроорганізмів.

Наявність достатньої кількості доступних форм нітрогену та фосфору може бути лімітуючим фактором при біодеградації сирової нафти або бензину у водах. Додавання фосфату сечовини, комбінованих азотно-фосфорно-калійних добрив або солей амонію і ортофосфорної кислоти може суттєво посилювати біодеградацію цих нафтопродуктів.

Швидкість біодеградації нафти залежить від ступеня дисперсії її у воді, а також доступності забруднюючого агента (часто гідрофобного) для водної мікрофлори та належного рівня аерації. Важливу роль відіграють БіоПАРи, які є стимуляторами процесів біодеструкції забруднень водних екосистем. Завдяки своїй здатності до солюбілізації гідрофобних органічних речовин, а також впливу на проникність клітинних мембран мікроорганізмів, біосурфактанти значно підвищують біодоступність забруднень для мікробної деструкції. Крім того, вони стимулюють ферментативну активність мікроорганізмів.

Темпи розкладання мікроорганізмами багатьох органічних сполук у водному середовищі пропорційні концентрації цих компонентів. Швидкість міне-

ралізації таких високомолекулярних ароматичних вуглеводнів, як нафталін і фенатрен, більше пов'язана з їхньою розчинністю у воді, ніж із загальною концентрацією цих сполук. Мікробіологічна деградація довгих ($\geq C_{12}$) алканів, для яких розчинність менша, ніж $0,01 \text{ мг/дм}^3$, відбувається швидше, ніж темпи розчинення цих вуглеводнів [512]. Швидкість деградації таких вуглеводнів прямо залежить від площі поверхні часточок цих вуглеводнів, з якими може прямо взаємодіяти мікробна клітина – редуцент. Отже, при утворенні емульсій цих вуглеводнів площа поверхні суттєво зростає, підвищуючи таким чином швидкість деградації. Із цього випливає, що темпи біодеградації багатьох вуглеводнів не залежать від їхньої концентрації, на відміну від більшості розчинних органічних сполук. Підвищені концентрації вуглеводнів, які не диспергують у воді, а утворюють плівку, можуть спричинити пригнічення біодеградації за рахунок обмеження доступу кисню та поживних речовин до мікроорганізмів [384].

На біодеградацію нафтопродуктів впливає температура та рН середовища. Низькі температури збільшують в'язкість нафти, зменшують леткість токсичних коротколанцюгових алканів і збільшують їхню розчинність у воді. Усе це пригнічує біодеградацію нафтопродуктів. Для нафтоокислюючих мікроорганізмів температурний градієнт в інтервалі від $0 - +40^\circ\text{C}$ дорівнює 3.0, тобто при збільшенні температури в зазначеному інтервалі на кожні 10°C швидкість утилізації вуглеводнів зростає у три рази. Лише незначні кількості нафти можуть підлягати біодеградації в арктичних льодовиках і заморожених ґрунтах тундри. Підвищені температури (від $+30$ до $+40^\circ\text{C}$) збільшують швидкість метаболізму вуглеводнів до максимуму, але підвищують токсичну дію вуглеводнів на мембрани клітин [384].

Тиск відіграє важливу роль в біодеградації вуглеводнів у глибоководних умовах. Нафтопродукти, які перебувають у морях і океанах на великих глибинах, деградують під впливом бактерій дуже повільно, і стійкі фракції нафти можуть зберігатись у таких умовах кілька десятків років.

Поряд з вище перерахованими екологічними чинниками, виникають інші, такі як зміна хімічного складу речовини, що окислюється, зміни в структурі мі-

кробної спільноти, поява продуктів розпаду життєдіяльності бактерій, які мають безпосередній вплив на процес біодеградації (табл. 6.18).

Таблиця 6.18 – Значення основних чинників, які впливають на біодеградацію нафтових вуглеводнів в умовах півдня України

Показники	Оптимальні значення	Ефективність біодеструкції, %	Діапазон застосування	Дія
1	2	3	4	5
Температура, °C	23–28	80–91	$+50 < T < +3$	Змінює в'язкість, леткість та розчинність вуглеводнів
Аерація (на 1 мг вуглеводнів), мг	3–4	83–94	–	Прискорює ріст та розмноження мікроорганізмів-деструкторів
Кислотність, рН	6–7	–	$6 < \text{pH} < 8$	Сприяє розвитку мікроорганізмів-деструкторів
Біогенні речовини	БПК:N:P=100:51	78–90	–	Стимулюють процес біодеградації
Тиск, мм рт. ст.	760	50–61	–	Впливає на розчинність, леткість нафтових вуглеводнів, а також на розмноження та розвиток мікроорг-в
ПАР	–	–	–	Перешкоджають адсорбції вуглев-в, збільшують їх біодоступність, покращують аерацію
Концентрація нафтопр-в, мг/дм ³	20	–	60–80	Впливає на розмноження, ріст та видове співвідношення організмів
Солоність, г/дм ³	150	–	250	Впливає на розчинність, леткість нафтових вуглеводнів, а також на розмноження та розвиток мікроорганізмів

Отже, для очищення води від нафтопродуктів застосовують різні методи: механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Найефективнішим із них є біо-

логічний, який оснований на використанні спеціальних мікроорганізмів, що живляться нафтою і руйнують її.

Здійснений комплексний аналіз існуючих даних з питання мікробіологічної біодеструкції нафтових вуглеводнів показав ступінь впливу основних біотичних та абіотичних чинників на швидкість біорозкладання вуглеводнів у навколишньому природному середовищі. Встановлено, що в залежності від пори року, географічного розташування, кліматичних умов, аборигенної мікрофлори та ін. різні фактори з різною ефективністю впливають на процеси біорозкладання. Основними визначальними чинниками є: температура, аерація, наявність біоогенних речовин, концентрація забруднювача. Встановлено оптимальні значення даних показників та значення, при яких процес біорозкладання буде пригнічуватися чи взагалі припинятися. Отримані результати у подальшому перевірялися та оцінювалися в лабораторних умовах при проведенні експериментів для пришвидшення деструкції нафти і нафтопродуктів при аварійних розливах у водному середовищі, а також дослідження мікроорганізмів, здатних до розкладання стійких органічних сполук, вивчення їх фізіології та метаболічних шляхів з метою прискорення видалення небезпечних речовин з навколишнього середовища.

У даних дослідженнях була проведена оцінка можливості використання ЕМ (ефективні мікроорганізми) технологій з метою біологічного руйнування нафтопродуктів, на прикладі застосування препарату «Тамір» для деструкції дизельного палива.

Попередньо були проведені наступні заходи: оцінені фізико-хімічні характеристики води з річки Південний Буг, її склад та ступінь забруднення нафтопродуктами; досліджено вплив різних фізичних, хімічних та біологічних чинників на процес елімінації вуглеводнів; встановлено найбільш сприятливі умови для життєдіяльності природних організмів в процесі деградації забруднення.

Для очищення води від забруднення дизельним паливом використано анаеробно-аеробну мікрофлору, що дозволяє значно підвищити ступінь очищення. Аеробна мікрофлора представлена мікроміцетами *Aspergillus*,

Penicillium [392]. Окислення вуглеводнів здійснюється ензимами у присутності молекулярного кисню. Проміжними продуктами при розпаді є спирти, альдегіди, жирні кислоти, які потім окислюються до CO_2 і H_2O [487]. Консорціум запропонованих мікроміцетів посилює ступінь окислення вуглеводнів нафти. Засвоюваність визначається складом, структурою і конфігурацією молекул органічної сполуки, яка розщеплюється до більш простих, які згодом залучаються в той чи інший біологічний цикл.

У процесі експерименту оцінювалась роль ЕМ препарату в біодеградації дизельного палива у складі змішаних з місцевими культурами або як самостійних деструкторів вуглеводнів.

Експериментальні дослідження проведено в дослідній лабораторії НУК. Схема проведення експерименту наведена в таблиці 6.19.

Таблиця 6.19 – Вихідні умови проведення експерименту

№	Суміш	Зерна вівса, шт.	Об'єм води, дм ³	Концентрація диз. палива, мг/дм ³	Ступінь розведення «Таміру»	S, см ²	Умови навк-го серед-ща	
							Темпера- тура, °С	Освіт- лення
1	вода (контроль)	60	10	—	—	39,2	18 – 20	Ден- не
2	вода+дизельне паливо			4,76	—			
3				9	—			
4				11	—			
5	вода+дизельне паливо+ЕМ			4,76	1:1500			
6				9				
7				11				

В якості субстрату використано ватні тампони у воді. Технологія приготування робочого розчину препарату з концентрату проводилась у відповідності до методики, наведеної у розділі 2.

Для кожного з дослідів як індикатор ефективності деструкції забруднення відібрано по 60 зерен вівса. Для моделювання процесів використовувалась вода з річки Південний Буг, штучно забруднена дизельним паливом у таких об'ємних концентраціях: $C=4,76 \text{ мл/дм}^3$; $C=9 \text{ мл/дм}^3$; $C=11 \text{ мл/дм}^3$.

Після приготування робочого розчину на поверхні води утворилась масляниста плівка та відчувався сильний запах бензину. Через тиждень плівка перетворилась на скупчення пухирців, які локалізувалися по краям ємностей, запах не зник. Внесення робочого розчину здійснювалось перед посівом насіння. Полив вегетаційних посудин перших 5 днів не проводився, надалі ємності зволожувались розпиленням води над їх поверхнею. Мінеральні підкормки не використовувались. На 5-ий день експерименту було повторно внесено препарат (табл. 6.20).

У всіх дослідах з використанням «Таміру», в порівнянні з контролем, відмічено позитивний вплив препарату: високий відсоток та швидкість проростання зерен, яскраво зелений колір пагонів, добре розвинута коренева система. Це свідчить про ефективність даної технології, а також визначає практичну доцільність її використання в процесах елімінації нафтопродуктів.

Ефективність застосування препарату в дослідних зразках з концентрацією дизельного палива $4,76 \text{ мл/дм}^3$, 9 мл/дм^3 та 11 мл/дм^3 , відповідно на 36,64 %, 36,67 % та 23,30 % більша, ніж у контролі без використання даного препарату (рис. 6.16, 6.17).

При дослідженні виходу сухої речовини за вагою наземної маси ефективність склала 37,3 %, за вагою коренів 67,7 % (табл. 5.21).

У процесі очищення ЕМ виробляють різноманітні фізіологічно активні речовини: ферменти, амінокислоти, вітаміни, які мають, як прямий, так і опосередкований позитивний вплив на ріст і розвиток живих організмів, а також виконують весь спектр функцій з очищення й оздоровлення середовища.

Отже, у результаті проведених лабораторних досліджень була встановлена найбільш ефективна концентрація препарату в процесі деструкції нафтопродуктів, яка складає 0,7 мг/л.

Таблиця 6.20 – Результати проведеного експерименту з деструкції нафтопродуктів у воді

№	Суміш	Кількість пророслих зерен вівса						Довжина пагонів, мм			Конц-ція диз. п-ва, мл/дм ³	Інші зміни
		на 3 добу		на 4 добу		на 10 добу		на 3 добу	на 4 добу	на 10 добу		
		шт.	%	шт.	%	шт.	%					
1	вода (контроль)	14	23,0	20	33,0	20	33,0	1– 10	1– 40	5– 52	–	–
2	вода+диз. паливо	–	–	–	–	2	3,3	–	–	4	4,76	На 4–5 день з'яв-сь пліснява, ріст якої прогресував
3		–	–	–	–	1	1,7	–	–	2	9	
4		–	–	–	–	–	–	–	–	–	11	
5	вода+диз. паливо+ЕМ	6	10,0	10	16,7	13	21,7	1–5	5–40	5– 45	4,76	На 5 день з'явилась ледь помітна пліснява
6		4	6,7	9	15,0	12	20,0	1–8	3–37	10–60*	9	
7		2	3,3	6	10,0	7	11,7	1–3	5–40	5–60*	11	

Примітка: *після повторного використання ЕМ на 5-ий день

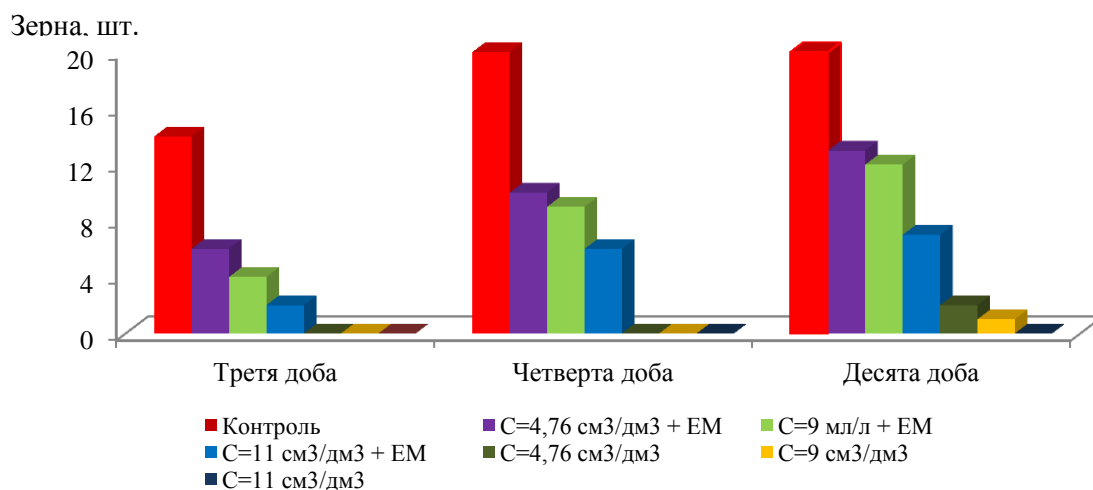


Рисунок 6.16 – Швидкість проростання зерен при різних умовах досліджень.

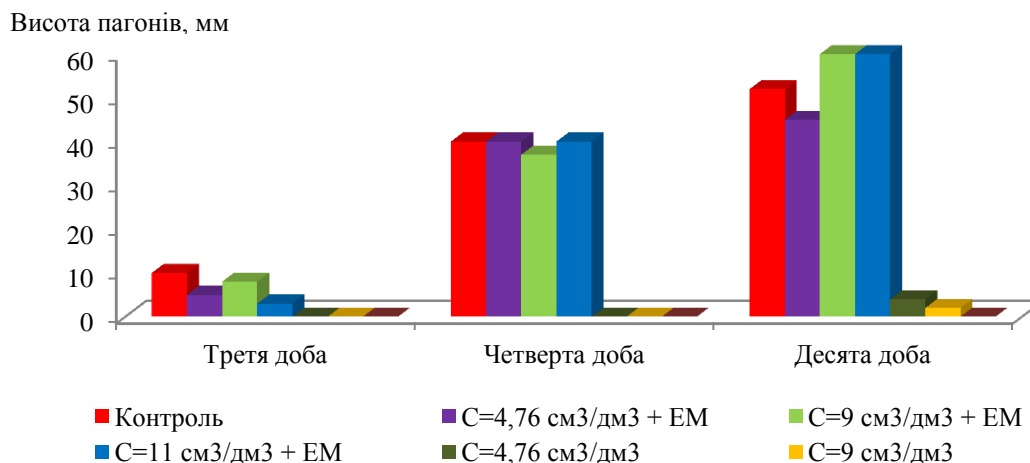


Рисунок 6.17 – Динаміка росту пагонів при різних умовах досліджень

Таблиця 6.21 – Результати зважування сухої наземної маси та коренів

№	Вага сухої наземної маси, мг	Вага сухих коренів, мг
1	0,093	0,250
2	—	≈0,000
3	—	≈0,000
4	—	—
5	0,026	0,281
6	0,048	0,086
7	0,01	0,141

Загальна ефективність становить 52,8 %, тобто мікроорганізми «Таміру» вільно співіснують з природними та створюють симбіотичні зв'язки. При цьому природна рівновага середовища не порушується. Він є абсолютно безпечний в екологічному відношенні, так як не передбачає використання агресивних хімічних реагентів, генно-інженерної продукції та методів спалювання або поховання нафтопродуктів. Таким чином, результат роботи з «Таміром» підтверджує можливість та необхідність використання ЕМ у біотехнологіях як ефективного інструмента для процесу біодеградації нафтопродуктів.

Велике значення має економічний аспект таких технологій, оскільки використання природної мікрофлори суттєво знижує вартість процесів очищення,

не потребує багатотоннажного виробництва біопрепаратів і технічних витрат на обробку [487].

Висновки до розділу 6

1. Проведені дослідження із визначення ефективності технології ефективних мікроорганізмів з використанням біопрепарату «Тамір» для очищення промислових стічних вод молокопереробного підприємства. Виявлена найбільш ефективна, як з економічного, так і екологічного боку, ступінь розведення препарату для очищення промислових стоків, яка становить 1 : 1500.

2. Проведена серія дослідів з очищення стічних вод різних комунальних підприємств. Показано, що застосування біологічної очистки стічних вод із використанням ЕМ найбільш доцільно при очищенні стічних вод у біологічних ставках або на полях фільтрації, а також в аеротенках. У випадках очищення низько концентрованих стічних вод – в очисних спорудах з періодом утримання стоків на етапі біологічного очищення не менше 24 годин, а висококонцентрованих стічних вод – у відстійниках з періодом утримання стоку на етапі біологічного очищення понад 120 годин.

3. Показана можливість використання препарату «Тамір» для доочищення стічних вод на очисних спорудах комунального підприємства при перевищенні нормативів скиду за біогенними елементами. Після застосування препарату ЕМ-технології протягом місяця спостерігалось зниження концентрації азоту амонійного, фосфору, нітритів та заліза до нормативних значень.

4. У результаті досліджень показано, що препарат «Тамір» дозволяє поліпшити органолептичні показники якості води, такі як: колірність, запах та прозорість, а також хімічні показники: ХСК та БСК, концентрації органічних речовин, жирів, амонійного азоту, нітратів, фосфатів, завислих речовин.

5. На основі біотестування показана можливість використання ЕМ-технологій як активного інструмента процесу біодеградації нафтопродуктів при забрудненні водного середовища.

РОЗДІЛ 7

ЗАСТОСУВАННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У МАЛОВІДХОДНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК АЗОТУ ТА ФОСФОРУ

Сьогодні екологічний стан природних водойм на Україні багато в чому залежить від ефективності очищення комунально-побутових стоків та ефективності використання вод в промисловості, включаючи енергетику, в тому числі забезпечення населення теплом та електроенергією.

Україна має обмежені запаси прісної води і вже майже втратила чисті поверхневі води, що відповідали б вимогам до якості води господарсько-побутового постачання. Поверхневі води річок, озер, підземні води, напірні артезіанські води використовуються для питного водопостачання, але багато з них втратили свою якість через надмірне забруднення стічним водами. Часто техногенне навантаження на водні басейни перевищує їх здатність до самоочищення.

Частіше за все забруднення водойм призводить до суттєвого підвищення рівня мінералізації водойм, значного підвищення жорсткості води. Досить складною і гострою проблемою є забруднення води нітратами, амонієм та фосфатами. У водні об'єкти сполуки азоту поступають з атмосферними опадами, при розкладанні твердих відходів, з побутовими стічними водами, стічними водами харчової промисловості та інших галузей виробництва, з відходів військових об'єктів, а також в результаті використання мінеральних добрив у сільському господарстві.

Фосфор належить до біогенних елементів і є необхідним для росту організмів. Це поживний ресурс, що визначає продуктивність автотрофів тих чи інших екологічних систем та первинну продуктивність водойм. Відомо, що сполуки вуглецю, кисню чи азоту можуть потрапляти в ґрунти чи водойми з атмосфери. На відміну від них сполуки фосфору постійно виносяться з ґрунтів і водойм у світовий океан і повертаються в екосистеми суші в дуже обмежених

об'ємах із органічною масою чи детритом.

Незважаючи на те, що сполуки азоту та фосфору відіграють визначальну роль у процесах фотосинтезу та життєдіяльності живих організмів, їх надлишок у водному середовищі за відповідних температур призводить до евтрофікації водойм. Евтрофікація є складним процесом у прісних і морських водах, де бурхливий розвиток певних типів мікроводоростей порушує рівновагу водних екосистем. Первинна причина евтрофікації – надмірна концентрація нутрієнтів у воді, серед яких фосфати та сполуки азоту займають важливе місце.

Надходження біогенних елементів відбувається за рахунок промислових підприємств, стічних вод із сільськогосподарських угідь, тваринних комплексів, комунально-побутових стоків та природних факторів [515–519]. Так, автори [520] показали, що основними джерелами надходження фосфору у водойми територій країн Європейського Союзу є: добрива – 16 %, промисловість – 7 %, фонові джерела – 9 %, людські і побутові відходи – 24 %, детергенти – 10 %, стічні води – 34 %. Тому очищення стічних вод має важливе значення для запобігання надмірному забрудненню водойм сполуками азоту та фосфору.

На сьогодні для вилучення сполук азоту та фосфору із води застосовують біологічні [521–523], іонообмінні [304, 524, 525], реагентні [526], адсорбційні [527, 371], баромембранні [528–532], електрохімічні [533–535] методи очищення води та методи каталітичного хімічного відновлення [536].

Проте, розглянуті методи мають ряд суттєвих недоліків. Біологічний розклад сполук азоту проходить повільно, не забезпечує повного відновлення сполук азоту з води та неприйнятний для очищення питної води, так як може супроводжуватися її бактеріологічним забрудненням.

Хімічне відновлення нітратів передбачає використання органічних речовин-відновників, що суттєво підвищує вартість процесу та супроводжується вторинним забрудненням води, а хімічне окислення амонію проходить неефективно та передбачає значне підвищення концентрацій реагентів-окисників при очищенні води.

Використання мінеральних та органічних сорбентів за низької їх сорбційної ємності за амонієм та нітратами малоперспективне.

Мембранні методи не забезпечують необхідного ступеня очищення води від нітратів та фосфатів [528–532], крім того, невирішеною є проблема утилізації концентратів, що утворюються при знесоленні води.

Найбільш простим та надійним методом вилучення амонію, нітратів та фосфатів з води є іонний обмін [304, 524, 525]. Проте, в даному випадку не до кінця вирішені проблеми по регенерації іонітів та переробці відпрацьованих регенераційних розчинів.

7.1. Очищення води від амонію та нітратів іонообмінним методом

Із літературних даних з іонообмінного очищення води від нітратів [304, 524, 525] відомо, що високо- та низькоосновні іоніти в Cl^- -формі добре сорбують нітрати з води.

При цьому обмінна ємність аніонітів по нітратах сягала 870–1180 мг-екв/дм³. Непогані результати були отримані при регенерації аніонітів розчинами хлористого натрію та хлористого амонію. Ступінь регенерації сягав 60–70 %. Проте, навіть у випадку застосування хлористого амонію можливості з переробки відпрацьованих регенераційних розчинів у рідкі мінеральні добрива обмежені через високий вміст в них хлоридів. Тому, використовуючи перспективу ефективної регенерації низькоосновного аніоніту розчинами аміаку, було вивчено процеси сорбції нітратів на низькоосновному аніоніті в основній формі з кислих розчинів (рис. 7.1, 7.2).

Кислі розчини були вибрані тому, що після H^+ -катіонування та виділення з води вуглекислоти в дегазаторі на іонообмінні фільтри поступають слабкі розчини кислот – соляної, сірчаної та азотної. Співвідношення вмісту кислот залежить від співвідношення хлоридів, сульфатів та нітратів у вихідній воді.

Як видно з рис. 7.1, нітрати добре сорбуються з кислих розчинів на низь-

коосновному аніоніті в основній формі. Найвищу ємність іоніт має при використанні розчину азотної кислоти або її суміші з соляною кислотою. ПОДЄ по нітратах сягає 1416–1697 мг-екв/дм³. Це обумовлено тим, що в першому випадку для нітрат-аніонів немає конкуруючих іонів, а в разі хлоридів – селективність по нітратах вища, що також сприяє сорбції нітратів. У випадку суміші азотної та сірчаної кислот сорбуються як нітрати, так і сульфати. При цьому присутність в регенераційних розчинах сульфатів не впливає на якість рідких добрив при їх переробці. Хлориди ж з аніоніту витісняються нітратами [524, 525].

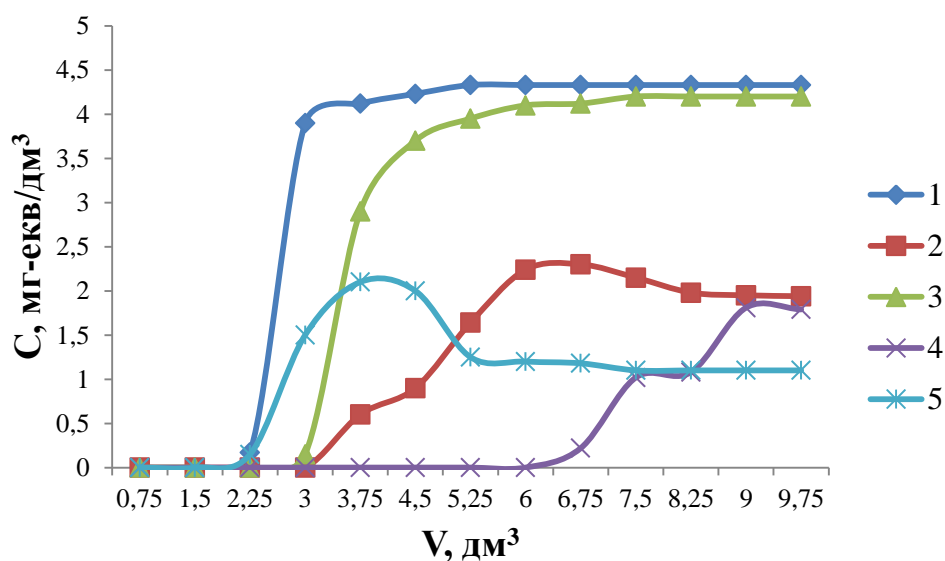


Рисунок 7.1 - Вихідні концентрації нітратів (1, 2, 3), сульфатів (4) та хлоридів (5) при сорбції на низькоосновному аніоніті Dowex Marathon (WBA) ($V_i=10$ см³) із розчинів азотної кислоти ($[\text{HNO}_3]=4,33$ мг-екв/дм³) (1), суміші азотної та сірчаної кислот ($[\text{HNO}_3]=1,98$ мг-екв/дм³, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1,79$ мг-екв/дм³) (2, 4), суміші азотної та соляної кислот ($[\text{HNO}_3]=4,20$ мг-екв/дм³, $[\text{HCl}]=1,1$ мг-екв/дм³) (3, 5) (ПОДЄ₁=1697 мг-екв/дм³, ПОДЄ₂=827 мг-екв/дм³, ПОДЄ₃=1416 мг-екв/дм³, ПОДЄ₄=969 мг-екв/дм³, ПОДЄ₅=340 мг-екв/дм³)

Хороші результати отримано і при вилученні нітратів з води після обробки на сильнокислотному катіоніті КУ–2–8 в кислій формі (Рисунок 7.2). ПОДЄ по нітратах сягає 1544 мг-екв/дм³. Непогані результати отримано після обробки води на слабокислотному катіоніті та низькоосновному аніоніті (ПОДЄ=1377

мг-екв/дм³).

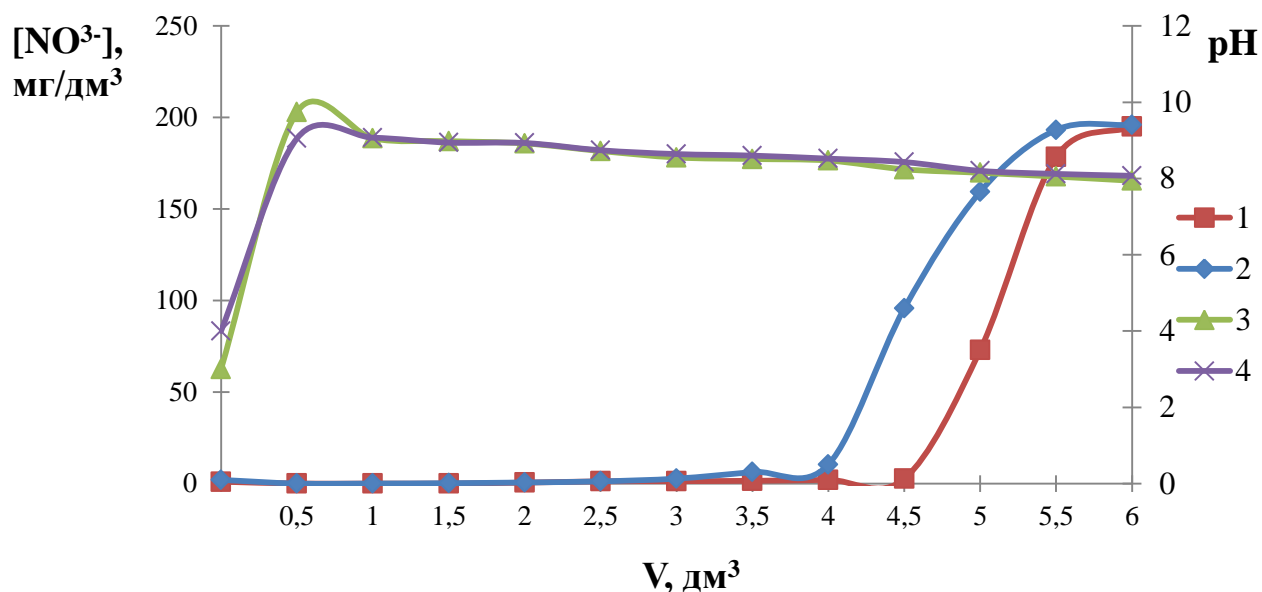


Рисунок 7.2 - Залежність концентрації нітратів (1, 2) та pH (3, 4) розчинів, отриманих після Н⁺-катіонування артезіанської води на катіоніті КУ–2–8 (1, 3) (Ж = 0,28 мг-екв/дм³, К = 2,93 мг-екв/дм³, [HNO₃] = 197 мг/дм³, [HCl] = 19 мг/дм³, [H₂SO₄] = 27 мг/дм³, pH = 2,54), та Dowex Mac–3 (2, 4) (Ж = 1,21 мг-екв/дм³, К = 1,26 мг-екв/дм³, [HNO₃] = 197 мг/дм³, pH = 3,68) і після фільтрування через низькоосновний аніоніт Dowex Marathon (WBA) в основній формі (V_i = 10 см³) (ПОДС₁ = 1544 мг-екв/дм³, ПОДС₂ = 1377 мг-екв/дм³)

Висока ємність аніоніту за нітратами у даному випадку обумовлена тим, що при проходженні води через катіоніт в кислій формі з води вилучається основна кількість іонів жорсткості (рис. 7.3) та відбувається підкислення води. У разі катіоніту КУ–2–8 на початковому етапі сорбується основна маса катіонів та в розчині залишаються азотна, соляна та сірчана кислоти. Вугільна кислота розпадається на воду та вуглекислий газ, який витісняється з води. На слабкокислотному катіоніті в кислій формі в основному витісняється з води вугільна кислота, а хлориди, сульфати та нітрати залишаються у вигляді солей. Проте кислотність розчину досягає 1,2 – 1,56 мг-екв/дм³, що сприяє підвищенню ефективності сорбції нітратів на низькоосновному аніоніті в основній формі.

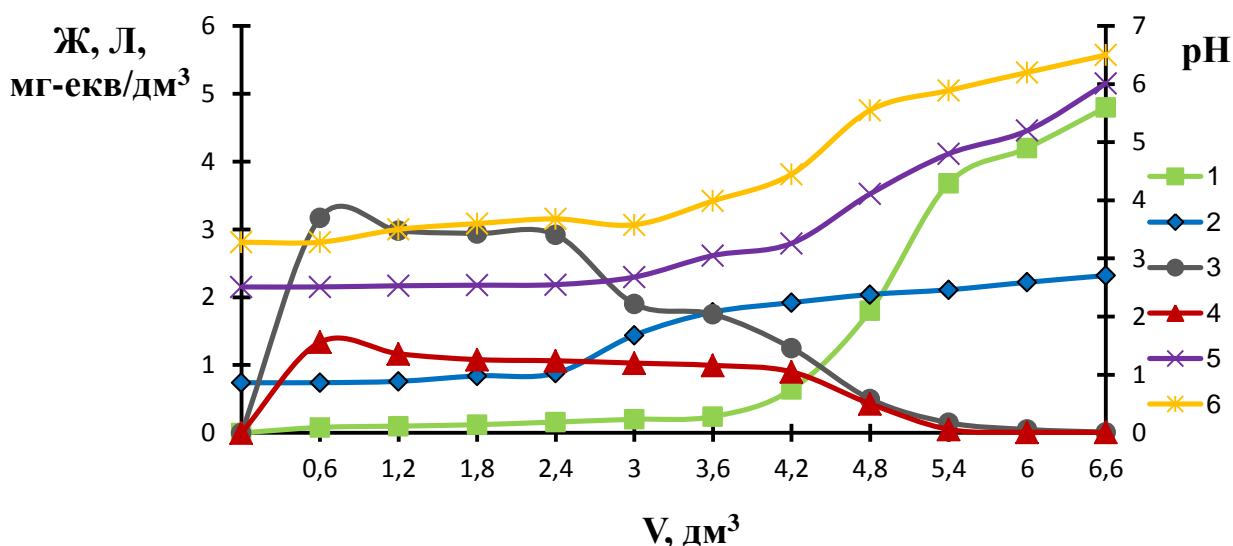


Рисунок 7.3 - Залежність жорсткості (1, 2) лужності (3, 4) та pH (5, 6) артезіанської води ($J=4,8$ мг-екв/дм³, $L=4,6$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}]=3,7$ мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}]=1,1$ мг-екв/дм³, $[NO_3^-]=197$ мг/дм³, $[Cl^-]=19$ мг/дм³, $[SO_4^{2-}]=27$ мг/дм³, $pH=7,72$) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ($V_i=10$ см³) (1, 3, 5) та Dowex Mac-3 ($V_i=10$ см³) (2, 4, 6) в кислій формі (ПОДС₁=2207 мг-екв/дм³, ПОДС₂=2145 мг-екв/дм³)

Застосування низькоосновного аніоніту Dowex Marathon (WBA) в основній формі дозволяє не лише підвищити ємність аніоніту по нітратах, в порівнянні з аніонітом в хлор-формі (Рисунок 7.4), але й дає можливість вирішити проблему регенерації аніоніту та утилізації регенераційних розчинів.

Як видно з рис. 7.5, регенерація аніоніту в NO_3^- -формі хлористим натрієм проходить достатньо ефективно. При використанні хлористого амонію ступінь регенерації досягає 93 %, проте регенераційний розчин містить хлориди і непридатний для виробництва мінеральних добрив. При використанні 4 %-го розчину аміаку досягнуто повної регенерації аніоніту. При питомій витраті регенераційного розчину 5 см³ на 1 см³ іоніту досягнуто ступеню регенерації на рівні 93 %. При нейтралізації надлишку аміаку азотною кислотою відпрацьований регенераційний розчин буде містити лише нітрат амонію і буде придатним для виробництва мінеральних добрив.

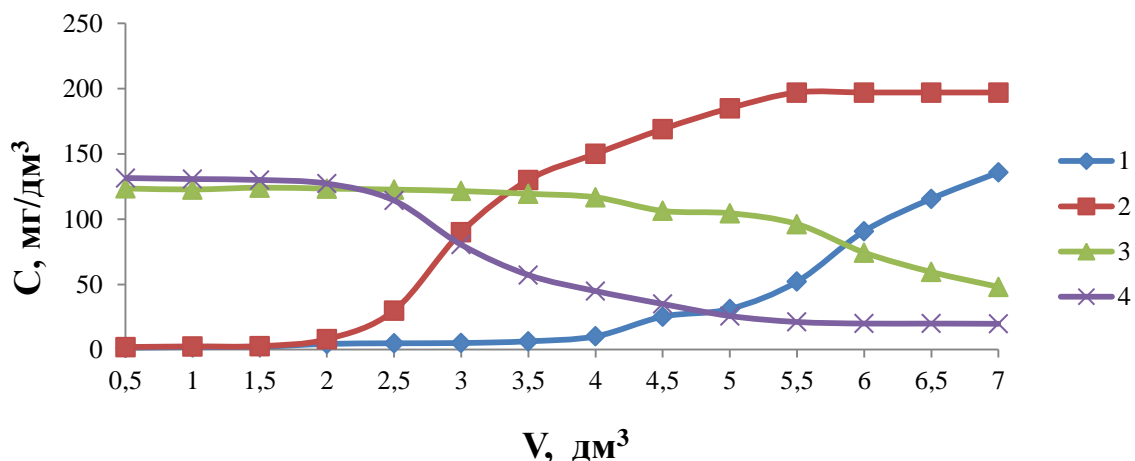


Рисунок 7.4 - Залежність концентрації нітратів (1, 2), та хлоридів (3,4) від пропущеного об'єму розчину нітрату натрію у дистильованій ($[\text{NO}_3^-] = 220 \text{ мг/дм}^3$) (1, 3) та артезіанській воді ($[\text{NO}_3^-] = 197 \text{ мг/дм}^3$) (2, 4) через аніоніт Dowex Marathon (WBA) ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в Cl^- -формі (ПОДС₁ = 1479 мг-екв/дм³, ПОДС₂ = 1159 мг-екв/дм³)

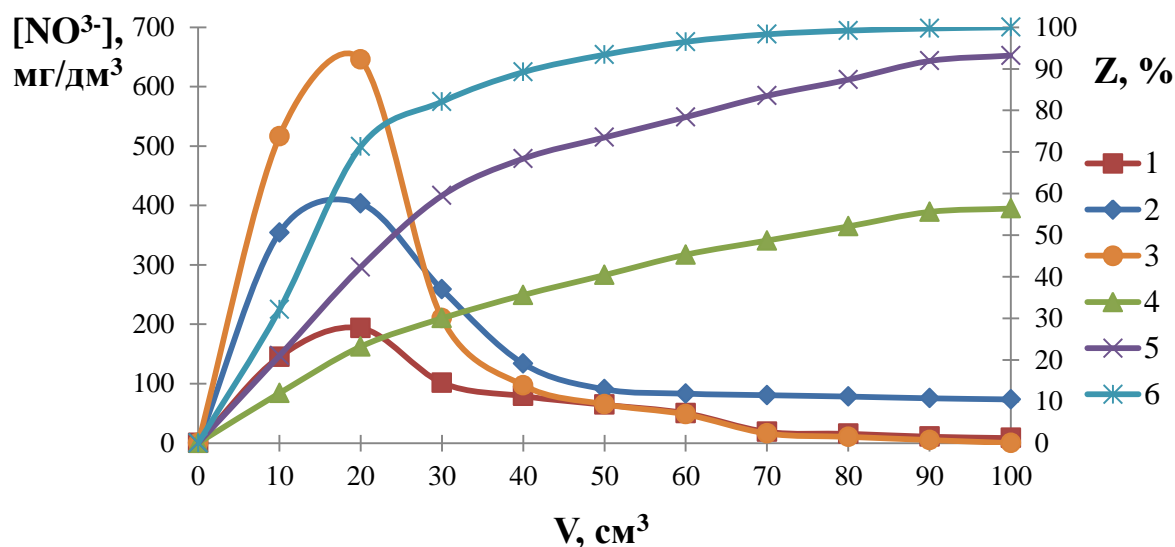


Рисунок 7.5 - Вплив витрати 10 %-них розчинів NaCl (1, 4), NH_4Cl (2, 5) та 4 %-го розчину NH_4OH (3, 6) крізь аніоніт Dowex Marathon (WBA) у NO_3^- -формі ($V_i=10 \text{ см}^3$) на вихідну концентрацію нітратів (1, 2, 3) та ступінь регенерації іоніту (4, 5, 6)

Слід відмітити, що попередня обробка води на кислих катіонітах дозволяє не лише підвищити ефективність вилучення з неї нітратів на аніонітах, але й за-

безпечує ефективне вилучення з води амонію.

Відомо, що катіоніти мають значно вищу селективність по іонах жорсткості в порівнянні з однозарядними катіонами, включаючи і амоній. Проте, при пропусканні води через катіоніти в кислій формі на першій стадії катіонування з неї вилучається основна маса іонів кальцію і магнію, а на другій стадії катіонування добре сорбуються іони амонію. Це підтверджують результати, приведені на рис. 7.6.

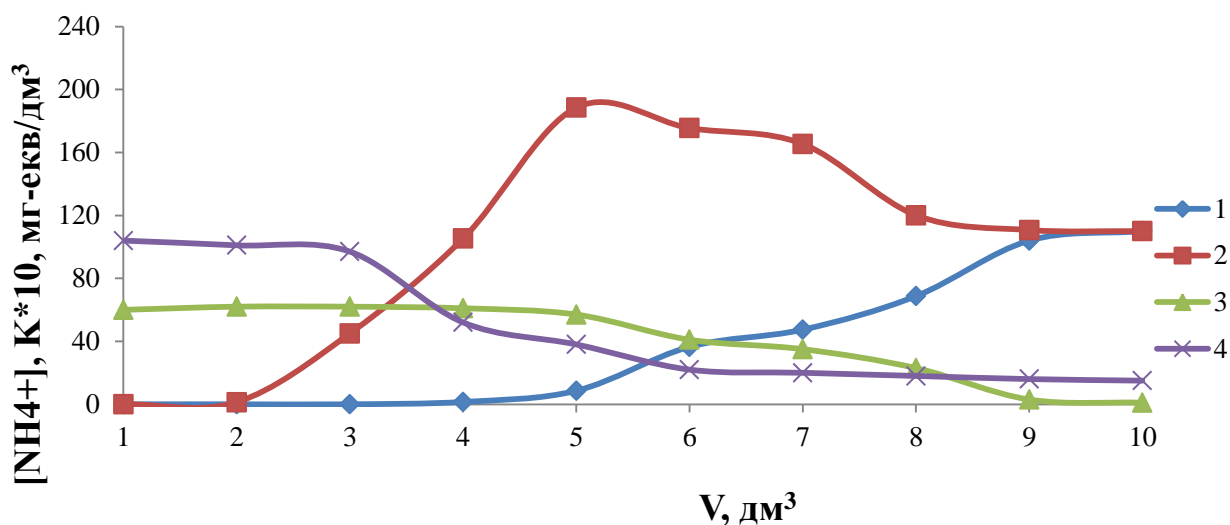


Рисунок 7.6 - Залежність концентрації іонів амонію (1, 2) та кислотності (3, 4) від пропущеного об'єму розчину хлориду амонію в дистильованій ($[\text{NH}_4\text{Cl}] = 6,2 \text{ мг-екв/дм}^3$) (1, 3) та водопровідній воді ($[\text{NH}_4\text{Cl}] = 6,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, Ж = $4,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, Л = $4,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, рН = 7,82) (2, 4) через катіоніт КУ–2–8 в кислій формі ($V_i=20 \text{ см}^3$) (ПОДС₁=2009 мг-екв/дм³, ПОДС₂=175 мг-екв/дм³)

Так, при відсутності іонів жорсткості ємність катіоніту КУ–2–8 за амонієм сягає 2009 мг-екв/дм³. При сорбції амонію з водопровідної води з жорсткістю $4,2 \text{ мг-екв/дм}^3$ ємність іоніту по амонію сягає лише 175 мг-екв/дм³. За даних умов іони амонію після сорбції на початковій стадії поступово витісняються з катіоніту іонами жорсткості при подальшому фільтруванні води.

Для десорбції іонів амонію з катіоніту доцільно використовувати розчини азотної кислоти (рис. 7.7). Це дає змогу відпрацьовані регенераційні розчини використовувати для виробництва мінеральних добрив.

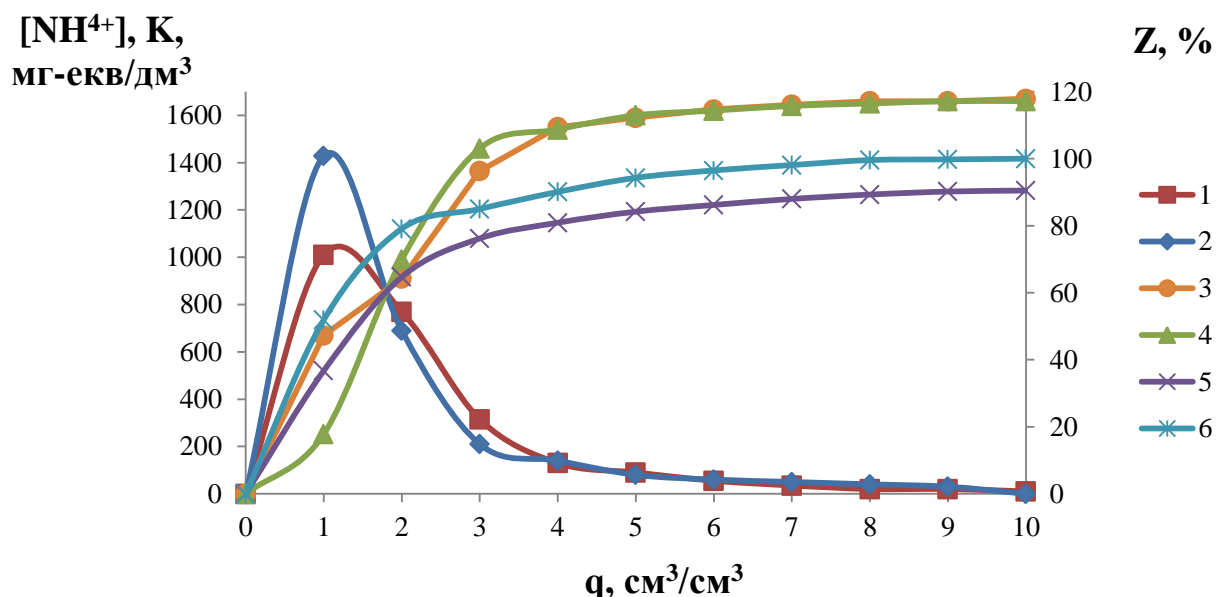


Рисунок 7.7 - Залежність концентрації іонів амонію (1, 2), кислотності розчину (3, 4) та ступеня десорбції амонію з катіоніту КУ-2-8 ($V_i=20$ см³) (5, 6) від питомої витрати розчину азотної кислоти (q , см³/см³) концентрацією 5 % (1, 3, 5) та 10 % (2, 4, 6)

Як видно з рис. 7.7, регенерація катіоніту в амонійній формі розчинами азотної кислоти проходить досить ефективно. Ефективність процесу зростає із підвищенням концентрації кислоти. При цьому, якщо врахувати, що концентрації HNO_3 5 % відповідає 0,793 Н кислота, а 10 % - 1,586 Н кислота, то можна сказати, що використання азотної кислоти забезпечує таку саму ефективну регенерацію в амонійній формі, як і використання соляної кислоти (рис. 7.8). У даному випадку при використанні 0,5 Н кислоти ступінь десорбції не перевищував 80 %. Проте, при застосуванні 1,5 Н розчину HCl ступінь десорбції амонію досягав 100 %, як і при використанні азотної кислоти. Перевагою азотної кислоти є те, що відпрацьовані регенераційні розчини після нейтралізації розчинами аміаку можна використовувати для приготування рідких добрив.

Слід відмітити, що в поверхневих водах, що добре аеруються, нітрати зустрічаються значно частіше, ніж фосфати чи амоній. Крім того, нітрати досить часто зустрічаються в джерельних та артезіанських водах, суттєво погіршуючи якість питної води, що використовується для забезпечення сільського населен-

ня. Як правило, такі води містять хлориди та сульфати в незначних концентраціях. Тому кращим способом очищення води від нітратів є їх сорбція на високо- або низькоосновних аніонітах в хлоридній формі. При цьому, як видно з рис. 7.9, нітрати добре сорбуються навіть при зростанні концентрації хлоридів у розчині до 290 мг/дм^3 .

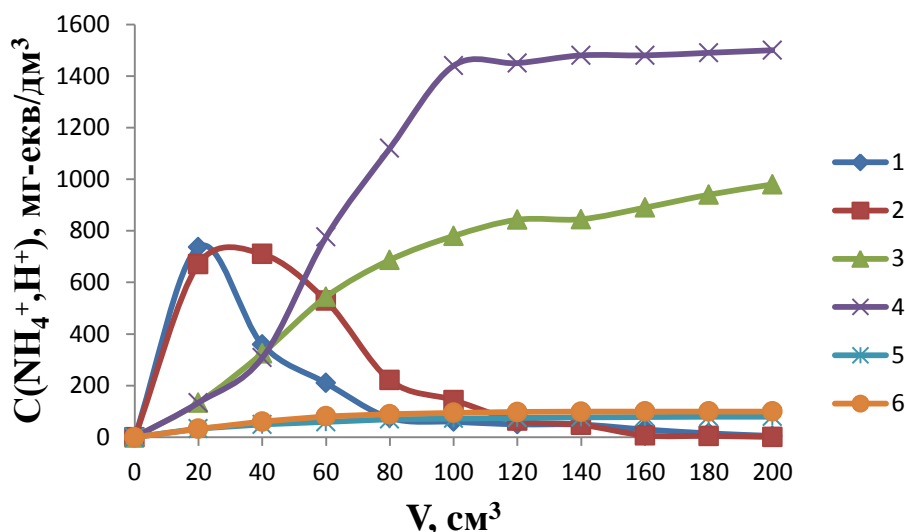


Рисунок 7.8 - Залежність концентрації іонів амонію (1; 2), кислотності (3; 4) ступеню десорбції іонів амонію (5; 6) від пропущеного об'єму 1 Н (1; 3; 5) та $1,5 \text{ Н}$ (2; 4; 6) соляної кислоти через катіоніт КУ–2–8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в амонійній формі

Вони досить добре сорбуються як на висоосновному (криві 1; 3, рис. 7.9), так і на низькоосновному (криві 2; 4, рис. 7.9) аніонітах в хлоридній формі [525]. При вирішенні задачі очищення води від нітратів при допустимих концентраціях амонію, хлоридів, сульфатів та інших компонентів, достатньо використовувати аніонообмінний фільтр в хлоридній формі. При цьому для регенерації низькоосновного аніоніту доцільно використовувати розчини хлориду амонію або хлориду натрію (рис. 7.5). Добре регенеруються в нітратній формі хлоридом натрію або амонію високоосновний аніоніт АВ–17–8 [10].

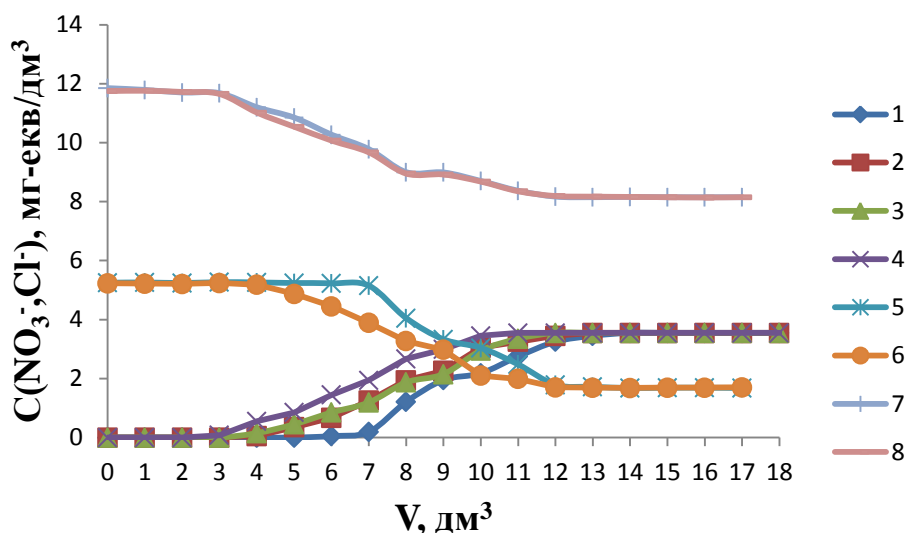


Рисунок 7.9 - Залежність концентрації нітратів (1; 2; 3; 4) та хлоридів (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів, що містять нітрати в концентрації 220 мг/дм³ (1–8) та хлориди в концентраціях 60 мг/дм³ (1; 2; 5; 6) і нітрати в концентрації 290 мг/дм³ (3; 4; 7; 8) через аніоніти АВ–17–8 (1; 3; 5; 7) та Dowex Marathon WBA (2; 7; 6; 8) у хлоридній формі (2; 4; 6; 8) ($V_i=20\text{см}^3$) (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 1734; 2 – 1494; 3 – 1352; 4 – 1254)

Головною проблемою при використанні аніонітів в хлоридній формі для очищення води від нітратів є утилізація відпрацьованих регенераційних розчинів, що утворюються при використанні хлориду натрію. Адже розділити хлориди та нітрати досить важко. І навіть при використанні хлориду амонію при отриманні суміші нітрату та хлориду амонію використання останньої як основи мінеральних добрив обмежується вмістом хлоридів.

Тому нами було використано 15 %-й розчин карбонату амонію для регенерації аніонітів в нітратній формі. Як видно з рис. 7.10, застосування карбонату амонію дозволяє ефективно відновлювати ємність як високо-, так і низькоосновного катіоніту. Використання аніонітів в карбонатній формі сприяє не лише ефективній сорбції нітратів, хлоридів та сульфатів, але і забезпечує часткове пом'якшення води за рахунок висадження іонів кальцію [537].

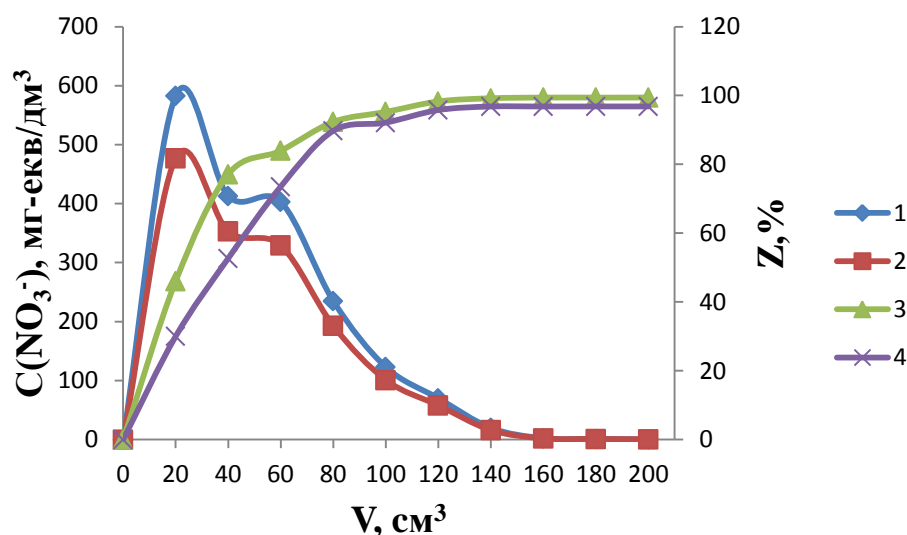
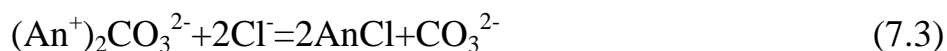
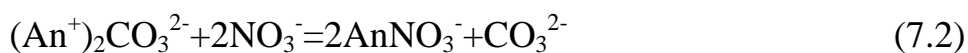
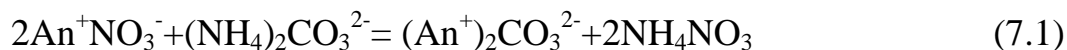


Рисунок 7.10 - Зміна концентрації нітратів (1; 2) та ступеню їх десорбції (3; 4) з аніоніту АВ – 17 – 8 (1; 3) та Dowex Marathon WBA (2; 4) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) із об'ємом пропущеного 15 %-го розчину карбонату амонію

Процеси регенерації аніоніту та сорбції аніонів при повторному його використанні описують рівняння 7.1–7.7:



де An^+ - фрагмент аніонообмінної смоли.

З реакцій 7.2–7.4 видно, що аніоніт в карбонатній формі легко переходить в нітратну, хлоридну або сульфатну форму. З сульфатної або хлоридної форми, в присутності нітратів, аніоніт легко переходить в нітратну форму [304], що забезпечує високу ефективність використання аніонітів при вилученні нітратів із води.

У роботах [304, 540] описані процеси сорбції нітратів на аніонітах у хлоридній формі в присутності хлоридів. Крім того, в роботі [28] показано, що на

аніонітах можливо розділяти сульфати і нітрати. Однак, у природних, стічних або шахтних водах досить часто поряд з нітратами присутні хлориди і сульфати. Тому в роботі визначали ефективність очищення води від нітратів в присутності хлоридів і сульфатів. Як модельні розчинів використовували розчини за складом близькі до шахтних вод (рис. 7.11).

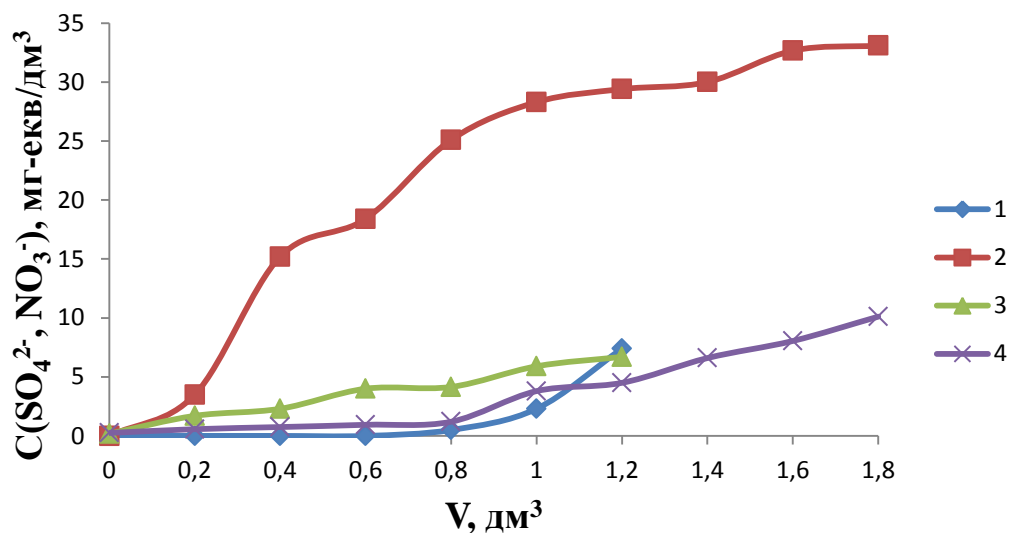


Рисунок 7.11 – Залежність вихідних концентрацій сульфатів (1; 2) та нітратів (3; 4) від пропущеного об'єму розчинів ($C(\text{SO}_4^{2-}) = 35,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 2,18$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 10,25$ мг-екв/дм³, рН = 7,52) (1;3) та ($C(\text{SO}_4^{2-}) = 35,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 8,06$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 22,00$ мг-екв/дм³, рН=8,34) (2; 4) через аніоніт АВ–17–8 в Cl^- формі ($V_i=20\text{см}^3$) (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 976; 2 – 1314; 3 – 208; 4 – 438)

Незважаючи на високу концентрацію сульфатів і хлоридів у розчинах, сорбція нітратів проходила достатньо ефективно. Повна обмінна ємність іоніту за нітратами при концентрації сульфатів ≈ 36 мг-екв/дм³ і концентрації нітратів 8,34 мг-екв/дм³ досягала 438 мг-екв/дм³. Ємність за сульфатами досягла 1314 мг-екв/дм³. При більш низькій концентрації нітратів обмінна ємність за ними знизилася до 208 мг-екв/дм³. У цілому, співвідношення між кількістю сорбованих сульфатів і нітратів менше, ніж співвідношення концентрацій даних іонів у розчині, що свідчить про більш високу селективність даного іоніту за нітратами, у порівнянні з сульфатами. Однак, проскок за нітратами в обох випадках

спостерігався з перших проб, тоді як за сульфатами – при їх концентрації 15 мг-екв/дм³ проскок настав тільки після фільтрування 1 дм³ розчину, що досить багато для даного об'єму іоніту.

Слід зазначити, що зниження вмісту в розчині сульфатів і нітратів супроводжується еквівалентним збільшенням у розчині концентрації хлоридів.

Подібна залежність відзначена і при більш низьких концентраціях аніонів у воді (рис. 7.12). У даному випадку на початковому етапі сорбції відзначено практично повне вилучення сульфатів з води при концентрації нітратів 5–30 мг/дм³. Концентрація хлоридів при цьому досягає 500–700 мг/дм³, що вище допустимого рівня для питної води і вище допустимого рівня на скидання в каналізацію або прісні водойми. Ємність за сульфатами у цьому випадку досягла 1162 мг-екв/дм³, за нітратами 344 мг-екв/дм³.

Надалі для очищення води від нітратів використовували аніоніт в основній і карбонатній формі. Очевидно, що при іонному обміні у даному випадку у воду будуть переходити гідроксид або карбонат аніони.

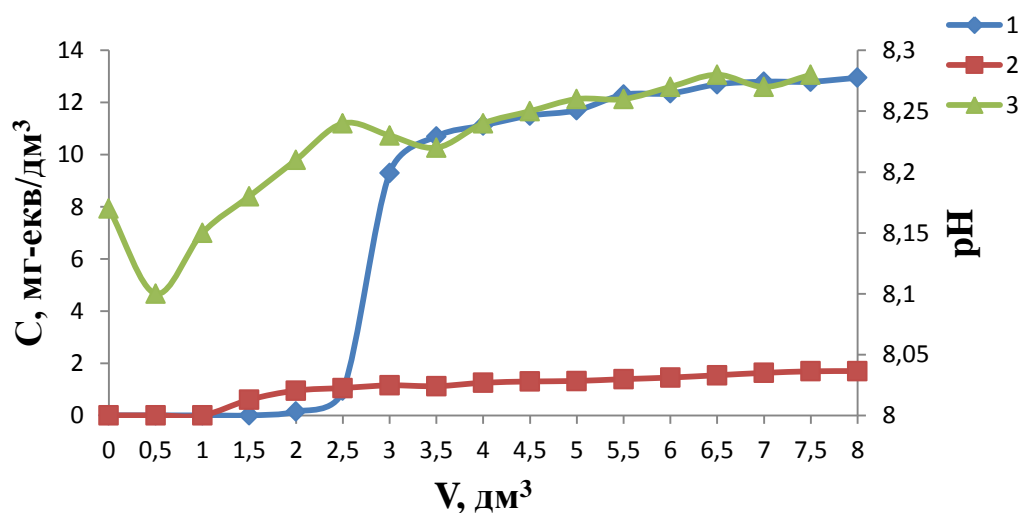


Рисунок 7.12 – Залежність концентрацій сульфатів (1) та нітратів (2), pH розчину (3) ($C(\text{SO}_4^{2-}) = 9,38$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 1,77$ мг-екв/дм³, pH = 12,85) від пропущеного об'єму через аніоніт АВ – 17 – 8 в Cl-формі ($V_i = 20\text{см}^3$) (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 1162; 2 – 344)

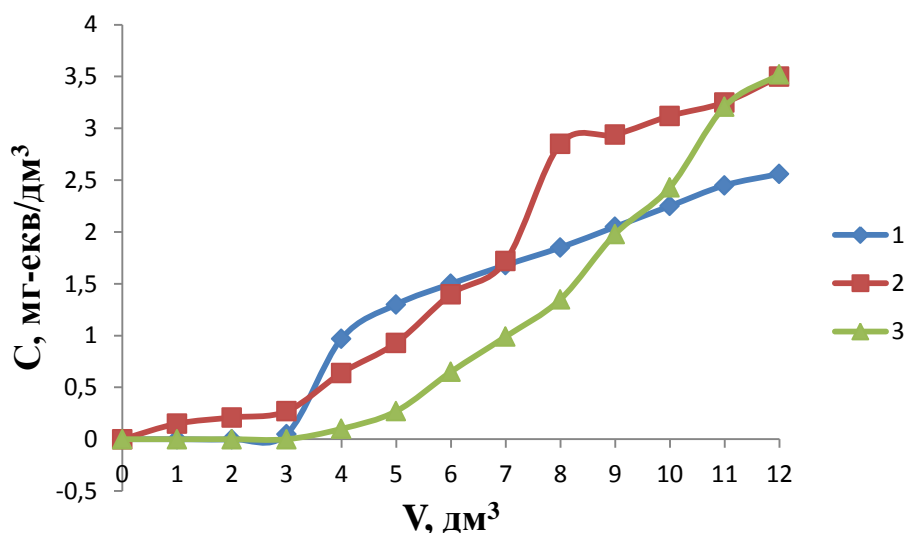
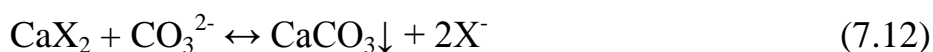
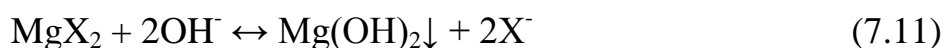
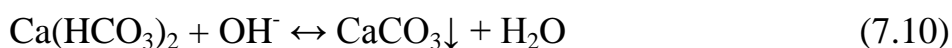
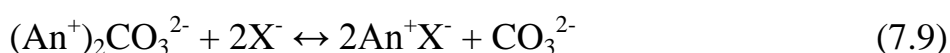


Рисунок 7.13 - Залежність вихідних концентрацій нітратів (1;2;3) від пропущеного об'єму розчину ($J = 4,22$ мг-екв/дм³; $L = 3,44$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-) = 3,5$ мг-екв/дм³, $C(NO_3^-) = 3,55$ мг-екв/дм³, $pH = 8,3$) через аніоніт АВ–17–8 в OH^- (1), CO_3^{2-} (2) та Cl^- (3) формі ($V_i = 20$ см³) (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 1232; 2 – 1150; 3 – 1320)

Це може сприяти ефективному пом'якшенню природної води [538] або концентратів, що утворюються при її очищенні [540]. При цьому рівень мінералізації води буде знижуватися, на відміну від використання іоніту в Cl^- -формі.

Як видно з рис. 7.13, при використанні аніоніта в OH^- і CO_3^{2-} -формі на першому етапі обробки води спостерігається зниження концентрації, як нітратів, так і хлоридів. При цьому відбувається підвищення рН, лужності води при істотному зниженні її жорсткості (рис. 7.14). Це обумовлено процесами:



де: An^+ – фрагмент полімеру аніоніту; X^- – Cl^- або NO_3^- .

На початковому етапі обробки води її жорсткість знижується до 0,3-0,4 мг-екв/дм³. Надалі жорсткість води піднімається до початкового рівня.

При використанні аніоніту в основній формі (рис. 7.13) нітрати майже повністю виділяються у перших 3 дм³ води. Обмінна динамічна ємність за нітратами до проскоку склала 532 мг-екв/дм³, повна обмінна ємність досягла 1240 мг-екв/дм³. На аніоніті у карбонатній формі обмінна ємність до проскоку за нітратами досягла 890 мг-екв/дм³ при повній обмінній динамічній ємності 1050 мг-екв/дм³.

Хлориди сорбувались на аніоніті на початковому етапі, поки йшов обмін гідроксид аніонів на хлориди або нітрати. Надалі, після переходу іоніту в сольову форму відбувається витіснення хлоридів нітратами, тому концентрація хлоридів на виході майже у 2 рази перевищує їх вихідну концентрацію. Подібна залежність спостерігається і при використанні іоніту в карбонатній формі. Однак, в цілому, хлоридів виділяється менше, ніж при використанні аніоніту в хлоридній формі. Це дуже важливо, якщо враховувати можливість отримання регенераційних розчинів, що не містять хлориди, та їх подальшу переробку в добрива.

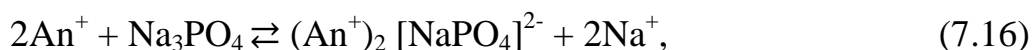
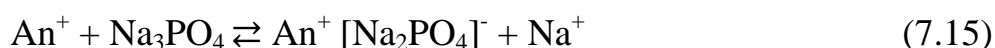
7.2 Визначення ефективності аніонітів при очищенні води від фосфатів

Відомо, що сполуки фосфору в довкіллі знаходяться в основному у вигляді фосфатів. До найбільш поширених методів очищення води від фосфатів належать біологічний метод [521]. Проте, оскільки цей метод не завжди дозволяє добитися необхідної ефективності дефосфатування води, у ряді випадків недоцільно застосовувати даний метод очищення води. Із великої кількості відомих методів доочищення води від фосфатів найчастіше за все використовують реагентні методи [522]. Їх перевагою є вилучення фосфатів у вигляді малорозчинних сполук заліза, алюмінію та інших солей, що дозволяє уникнути утворення значних об'ємів рідких відходів [526]. Проте, виділення даних осадів, в свою чергу, ускладнює технологію доочищення води, підвищуючи її собівартість.

Останнім часом опубліковано ряд робіт з вилучення фосфатів за допомогою зворотньоосмотичних фільтрів [531, 532]. Зворотньоосмотичні фільтри низького тиску ефективні при вихідних концентраціях фосфатів до 350 мг/дм³. Недоліком зворотного осмосу є утворення концентратів, які досить складно утилізувати. Навіть при видаленні з них фосфатів у вигляді струвіту [4, 539], залишається розчин, що містить амоній, хлориди та інші іони, що ускладнюють його обробку перед скидом у каналізацію. Очевидно, що в даному випадку значно перспективнішим є іонний обмін, який дозволяє не лише вилучати з води необхідні іони, але й переробляти регенераційні розчини з подальшим отриманням рідких добрив або інших корисних продуктів та повторним використанням очищених елюатів [540].

Одним з напрямків досліджень було визначення ефективності аніонітів при вилученні фосфатів із води та створення безвідходних процесів їх регенерації з вилученням фосфатів у вигляді, придатному для виготовлення мінеральних добрив, що забезпечує багаторазове використання відпрацьованих розчинів.

Результати з сорбції о-фосфатів натрію на високоосновному аніоніті в хлоридній формі наведено на рис. 7.18. Як видно з рисунку, аніоніт ефективно сорбує фосфати. При підвищенні концентрацій хлоридів до 8,17 мг-екв/дм³ ємність іонітів за фосфатах дещо знижується. Але в цілому, враховуючи те, що при нейтральних значеннях рН фосфат дисоціює за реакціями 7.13 та 7.14, сорбція фосфатів відбувається за схемою, описаною реакціями 7.15 та 7.16.



де An^+ - фрагмент макромолекули полімеру аніоніту.

Даний перебіг процесу призводить до надеквівалентної сорбції фосфатів. Значно нижча обмінна ємність за фосфатами низькоосновного аніоніту Dowex

Marathon WBA у хлоридній формі при їх сорбції із розчину фосфату натрію (рис. 7.14).

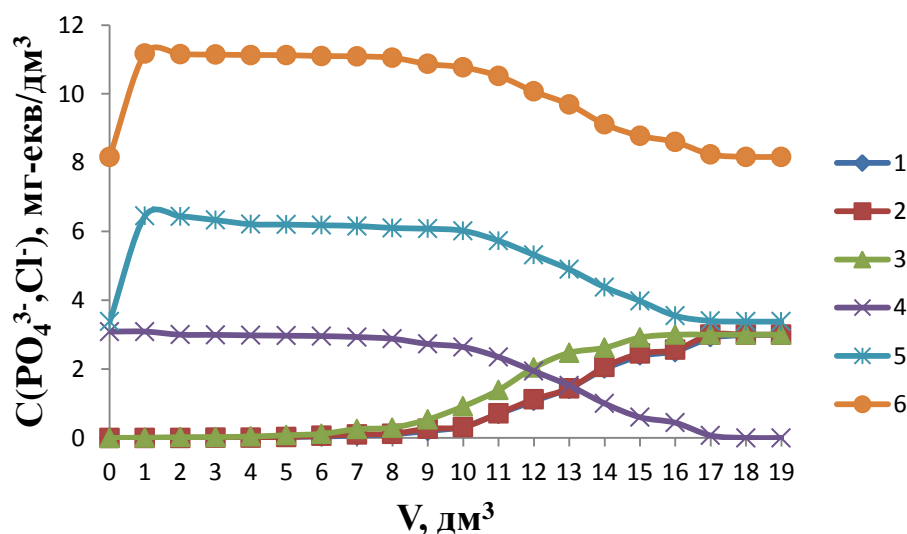


Рисунок 7.14 - Залежність вихідної концентрації фосфатів (1; 2; 3) та хлоридів (4; 5; 6) при пропусканні розчинів фосфату натрію в дистильованій воді з концентрацією за $\text{PO}_4^{3-} = 3,0$ мг-екв/дм³ (1–6) та концентрацією хлоридів, мг/дм³: 0 (1; 4); 120 (2; 5) та 290 (3; 6) через аніоніт АВ–17–8 в Cl⁻-формі ($V_i = 20$ см³) (ПОДЄ, мг-екв/дм³: 1 – 2012; 2 – 1950; 3 – 1714)

У даному випадку ємність аніоніту сягає всього 403 мг-екв/дм³. Пов'язано це з тим, що при гідролізі ортофосфату натрію рН розчину підвищується до 9,0–9,5. Але низькоосновний аніоніт при даних рН переходить з іонної в амінну форму і втрачає здатність до обміну аніонами. Тому, як видно з рис 7.15, ємність низькоосновного аніоніту по фосфату при сорбції ортофосфату натрію є незначною (≈ 400 мг-екв/дм³).



де П – фрагмент полімеру аніоніту.

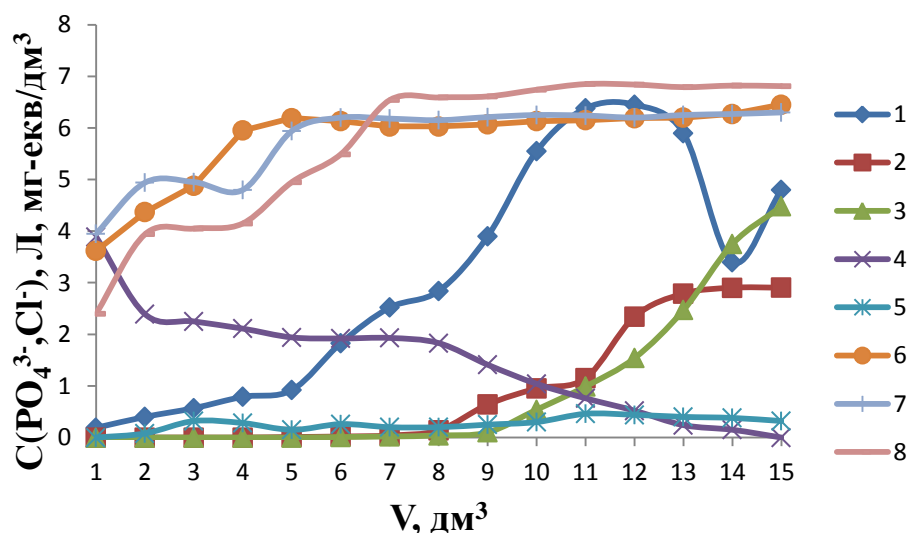
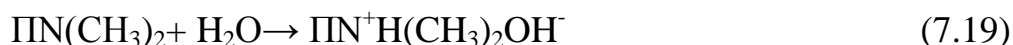


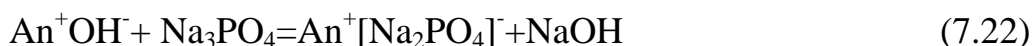
Рисунок 7.15 - Залежність концентрації фосфатів (1; 2; 3), хлоридів (4), лужності (5) та рН (6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів ортофосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 90 \text{ мг/дм}^3$) (1; 4; 5; 6), дигідроортофосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 92 \text{ мг/дм}^3$) (2; 7) та ортофосфорної кислоти ($C(\text{PO}_4^{2-}) = 142 \text{ мг/дм}^3$) (3; 8) в дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 90 \text{ мг/дм}^3$) через аніоніт Dowex Marathon WBA в Cl^- (1; 2; 4; 5; 6; 7) та основній (2; 3; 7; 8) формі (ПОДЄ, мг-екв/дм³: 1 – 403; 2 – 1549; 3 – 2697)

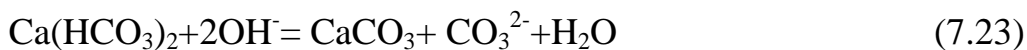
Проте, при використанні аніоніту в основній (амінній) формі при сорбції о-фосфорної кислоти або кислих фосфатів він легко переходить в іонну форму, що сприяє сорбції фосфатів в надеквівалентній кількості (реакції 7.19–7.21):



При цьому відбувається підлучення кислого розчину та підкислення слаболужного розчину.

Вилучення ортофосфатів на аніоніті АВ–17–8 в основній формі супроводжується не лише ефективною сорбцією фосфатів, але і частковим пом'якшенням води (рис. 7.16). Це обумовлено підлученням води при сорбції фосфатів (реакції 7.22–7.24):





При цьому при пропусканні розчинів через аніоніт в Cl^- -формі (рис. 7.17) лужність розчину дещо знижувалась, а при пропусканні розчину фосфату натрію через аніоніт в основній формі, вона зростала до 4,8–5,4 мг-екв/дм³. За даних умов рН розчину зростав до 8–10. Це пов'язано з переходом у розчин гідроксид-аніонів за реакцією 7.17.

При сорбції фосфат-аніонів на високоосновному аніоніті в OH^- -формі з розчинів о-фосфату натрію у водопровідній та дистильованій воді ємність аніоніту за фосфатами була невисокою і сягала всього 930–995 мг-екв/дм³ (рис. 7.18).

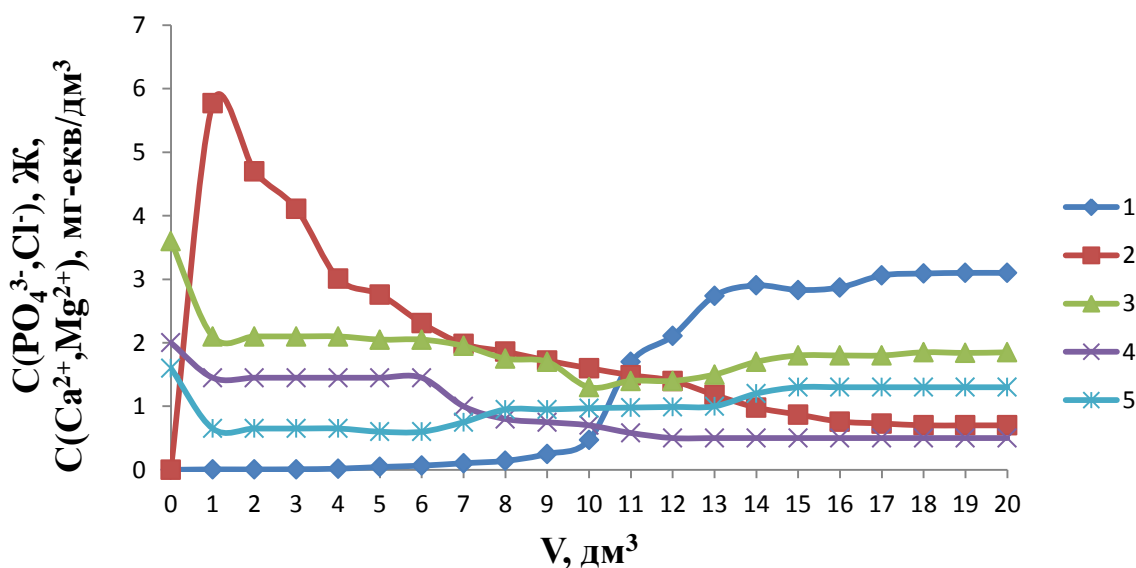


Рисунок 7.16 – Зміна концентрації фосфатів (1), хлоридів (2), жорсткості (3), концентрації іонів кальцію (4) та магнію (5) в залежності від об'єму пропущеного розчину фосфатів у водопровідній воді ($\text{Ж}=3,6$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Ca}^{2+})=2,0$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{PO}_4^{3-})=105$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})=36,7$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-)=25$ мг-екв/дм³) через аніоніт АВ–17–8 в основній формі ($V_i=20\text{см}^3$) (ПОДС₁=1501 мг-екв/дм³)

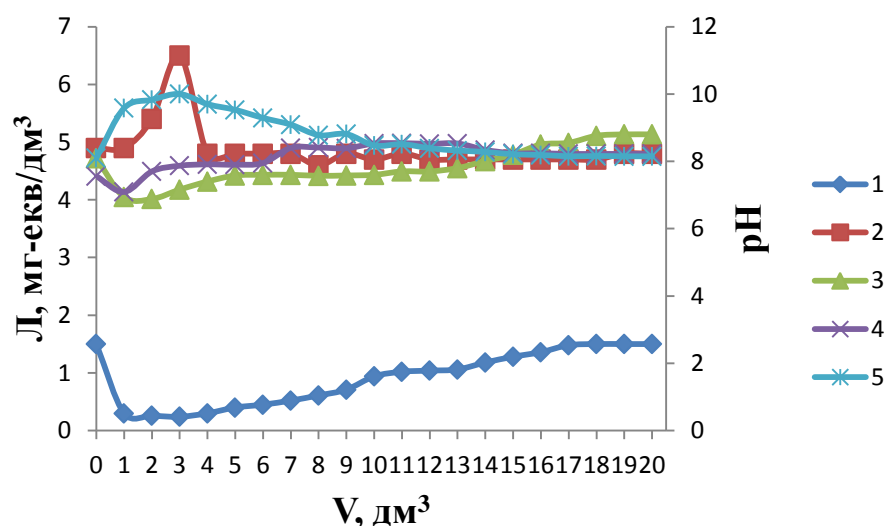


Рисунок 7.17 - Залежність лужності (1; 2) та рН середовища (3; 4; 5) від об'єму пропущеного розчину фосфатів в дистильованій воді (1; 3) ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 92 \text{ мг-екв/дм}^3$), водопровідній воді (2; 4; 5) ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 90 \text{ мг-екв/дм}^3$) через аніоніт АВ–17–8 у Cl^- -(1; 3; 4) та OH^- -(2; 5) формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

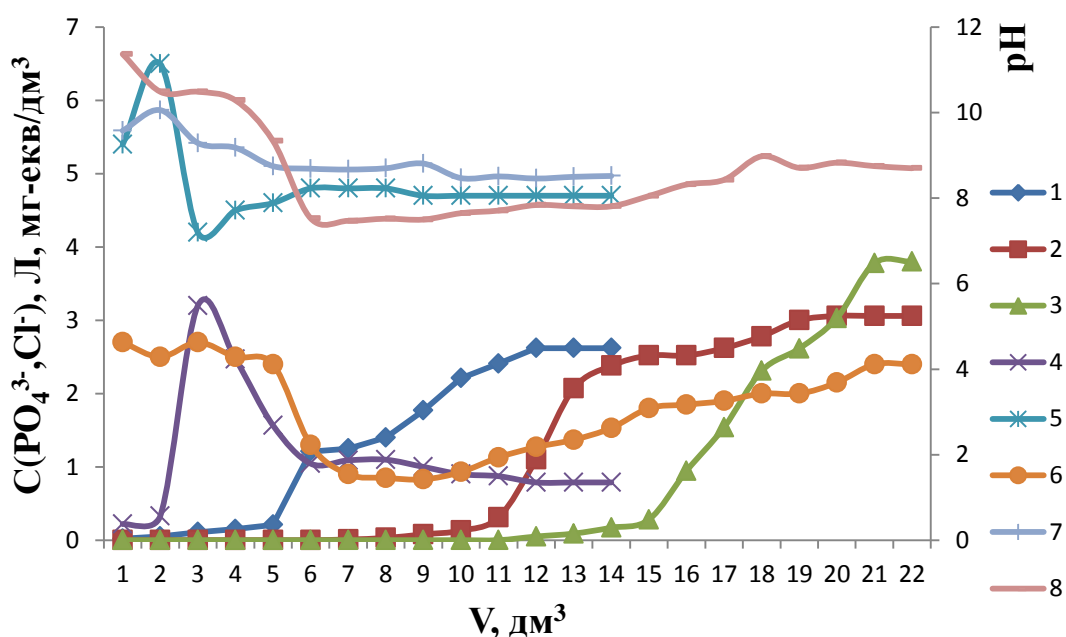
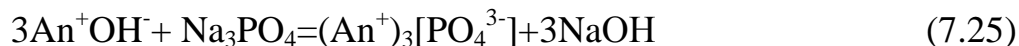
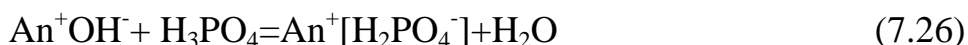


Рисунок 7.18 - Залежність концентрації фосфатів (1; 2; 3), хлоридів (4), лужності (5; 6) та рН (7; 8) від об'єму пропущених розчинів ортофосфату натрію (1; 2; 4; 5; 6; 7; 8) та ортофосфатної кислоти (3) у водопровідній ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 83 \text{ мг-екв/дм}^3$) (1;4;7) та дистильованій ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 97 \text{ мг-екв/дм}^3$) (2;6;8), ($C(\text{PO}_4^{3-})=120 \text{ мг-екв/дм}^3$) (3) воді через аніоніт АВ–17–8 в основній формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) (ПОДС, мг-екв/дм³: 930 (1); 995 (2); 2867 (3))

Це пов'язано з тим, що у лужному середовищі дисоційовані практично всі кислотні групи в ортофосфаті натрію. Лужне середовище утворюється при обміні іонів за реакцією 7.22. За таких умов обмін фосфатів проходить за реакцією 7.25:



Це суттєво знижує ємність аніоніту за фосфатами. Проте при сорбції ортофосфорної кислоти ємність аніоніту по фосфатах зростає майже втричі, тому що при цьому реалізується процес, описаний реакцією 7.26:



При цьому сорбція проходить незворотно, тому що в результаті іонного обміну утворюється вода – речовина, яка не дисоціює на іони.

При використанні аніоніту Dowex Marathon WBA у хлоридній формі (рис. 7.19) при сорбції розчину, що містить фосфати та нітрати, останні сорбуються краще.

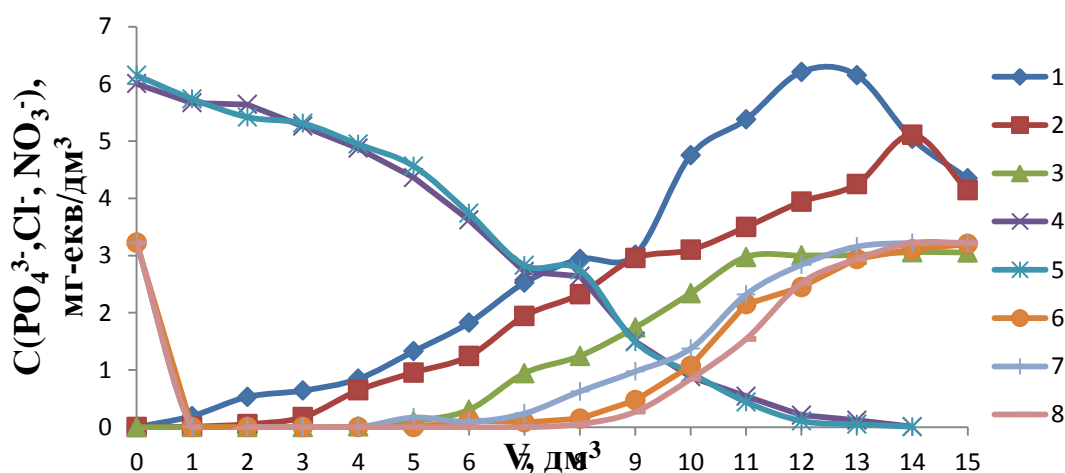


Рисунок 7.19 - Залежність концентрації фосфатів (1; 2; 3), хлоридів (4; 5), нітратів (6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів ортофосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 95$ мг-екв/дм³) (1; 4; 6), дигідрофосфату натрію ($C(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 97$ мг-екв/дм³) (2; 5; 7) та ортофосфатної кислоти ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 90$ мг-екв/дм³) (3; 8) у суміші з нітратом натрію (1; 2; 4; 5; 6; 8) та азотною кислотою ($C(\text{NO}_3^-) = 200$ мг-екв/дм³) через аніоніт Dowex Marathon WBA в Cl^- (1; 2; 4; 5; 6; 7) та основній (3; 8) ($V_i = 20$ см³) формі (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 202; 2 – 80; 3 – 1042; 6 – 1638; 7 – 1514; 8 – 1584)

Дещо підвищується ємність за фосфатами при переході від ортофосфату натрію до дигідрофосфату натрію, що обумовлено сорбцією фосфатів у вигляді аніону $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$. Проте у даному випадку дані аніони можна розглядати як од-нозарядні, тому селективність іоніту по них зменшується, тоді як за нітратами вона залишається незмінною.

При використанні аніоніту в основній формі рН середовища при сорбції зростає і сорбційна ємність за фосфатами також зростає, тому що фосфати у даному випадку сорбуються як двозарядні аніони: $[\text{HPO}_4]^{2-}$. По нітратах в усіх випадках сорбційна ємність є достатньо високою.

При фільтруванні розчинів, що містять нітрати та фосфати, фосфати та сульфати, фосфати, нітрати та сульфати (рис. 7.20) на початковому етапі сорбції з води вилучаються фосфати, нітрати та сульфати до вичерпання ємності аніоніту. У подальшому концентрація фосфатів та нітратів зростає, що обумовлено вищою селективністю іоніту по сульфатах. При цьому концентрація нітратів зростає до початкових значень, а концентрація фосфатів в останніх пробах перевищує початкові значення, що обумовлено частковою десорбцією фосфатів. Вони витісняються з іоніту сульфатами та нітратами. Селективність аніоніту за даними аніонами найвища.

Тому даний аніоніт доцільно використовувати для вилучення з води нітратів та фосфатів лише за низьких концентрацій сульфатів. Хлориди значно менше впливають на сорбцію фосфатів та нітратів.

Не дивлячись на те, що процеси регенерації аніонітів в фосфатній та нітратній формі досить детально вивчені [4, 539, 540], проблема створення маловідходних технологій очищення води від біогенних елементів залишається відкритою. Іоніти добре регенеруються хлоридом амонію або хлоридом натрію, проте отримані після регенерації елюати, які містять хлориди у високих концентраціях досить складно переробляти. Скид таких розчинів в каналізацію також заборонений. Тому нами було вивчено процеси десорбції фосфатів, нітратів і сульфатів при використанні розчинів аміаку та карбонату амонію.

Як видно з рис. 7.21, ємність низькоосновного аніоніту Dowex Marathon WBA досить добре відновлюється при регенерації аміаком. При цьому досить ефективно десорбуються як фосфати, так і нітрати. Такий спосіб регенерації вирішує проблему очищення води від фосфатів та нітратів лише при очищенні кислих стоків. З нейтральних середовищ даний аніоніт в основній формі практично не сорбує будь-які аніони. Кращим аніонітом для очищення води від фосфатів та нітратів з нейтральним середовищем є високоосновний аніоніт АВ–17–8. Проте, регенерація його розчинами аміаку [4] проходить неефективно через недостатню основність останнього. Але при обробці даного аніоніту в фосфатній або нітратній формі розчином карбонату амонію досягнуто високого ступеня десорбції як фосфатів, так і нітратів (рис. 7.22).

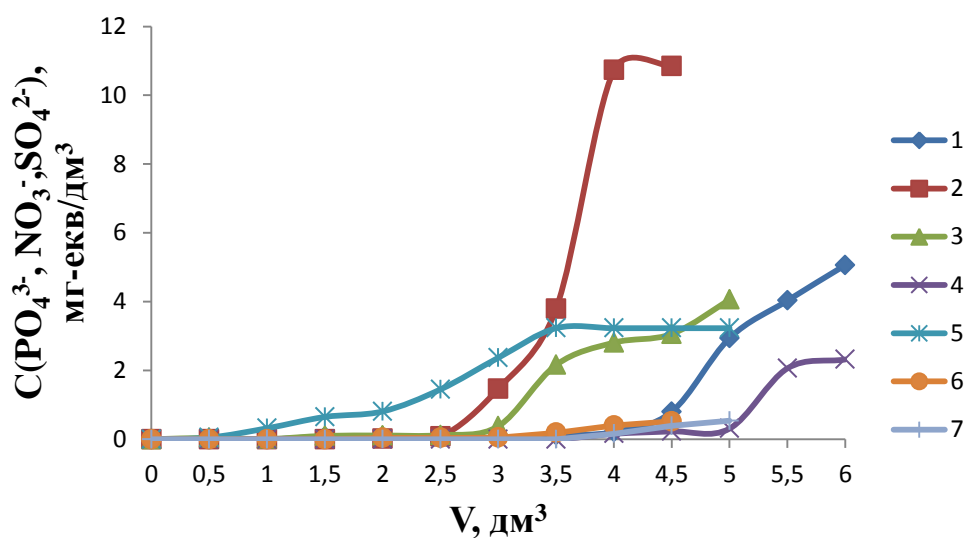


Рисунок 7.20 - Залежність концентрації фосфатів (1;2;3), нітратів (4;5) та сульфатів (6;7) від пропущених об'ємів розчинів, що містять фосфати та нітрати ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 3 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{NO}_3^-) = 3,22 \text{ мг-екв/дм}^3$) (1; 4), фосфати та сульфати ($C(\text{PO}_4^{2-}) = 3,78 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 2,20 \text{ мг-екв/дм}^3$), (2; 6), фосфати, нітрати та сульфати ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 3,00 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{NO}_3^-) = 3,22 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 3,30 \text{ мг-екв/дм}^3$) (3; 5; 6) через аніоніт АВ–17–8 в Cl^- -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) (ПОДС, мг-екв/дм³: 1 – 766; 2 – 711; 3 – 340; 4 – 867; 5 – 342; 6 – 805; 7 – 805)

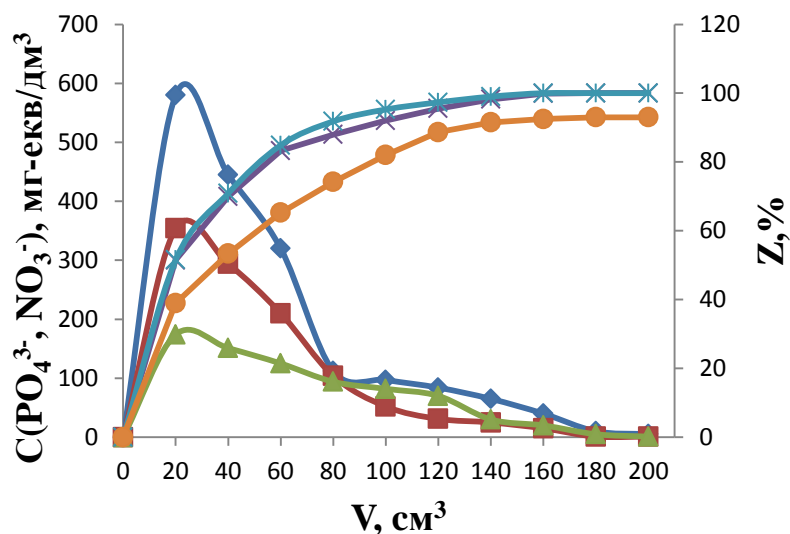


Рисунок 7.21. - Залежність концентрації фосфатів (1; 2), нітратів (3), ступеня десорбції фосфатів (4; 5) та нітратів (6) від пропущеного об'єму 15-го розчину аміаку через аніоніт Dowex Marathon WBA у фосфатній (1; 4) та фосфатно-нітратній (2; 3; 5; 6) формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

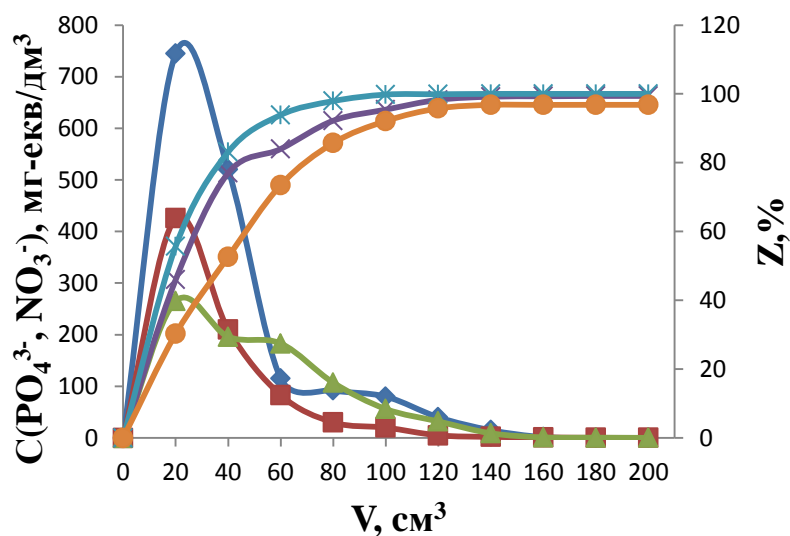


Рисунок 7.22 - Залежність концентрації фосфатів (1; 2), нітратів (3), ступеня десорбції фосфатів (4; 5) та нітратів (6) від пропущеного об'єму 15 %-го розчину карбонату амонію через аніоніт АВ-17-8 у фосфатній (1; 4) та фосфатно-нітратній (2; 3; 5; 6) формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

Застосування даного реагенту досить перспективне з огляду на можливість подальшої переробки регенераційних розчинів. Їх рН легко коригувати додаванням азотної чи фосфорної кислоти або аміаку. Після корекції рН дані розчини цілком можливо використовувати для виробництва рідких добрив.

7.3 Принципові технологічні схеми очищення води від сполук азоту та фосфору

Однією з проблем, яка зустрічається досить часто при водозабезпеченні сільського населення, є проблема очищення джерельних або артезіанських вод від нітратів. Така вода є досить чистою, всі її характеристики відповідають вимогам до питної води при значному перевищенні вмісту нітратів. При цьому вміст хлоридів та сульфатів рідко перевищує 100 мг/дм^3 . У даному випадку проблема очищення води вирішується застосуванням аніонообмінних фільтрів, заповнених високоосновним аніонітом. Аніоніт використовується в хлоридній формі. Регенерацію його можна здійснювати розчинами хлористого натрію. Проте, при цьому виникає екологічна проблема – проблема переробки відпрацьованого регенераційного розчину. Навіть при використанні для регенерації іоніту розчинів хлоридів амонію, відпрацьований регенераційний розчин буде містити крім нітрату амонію значну кількість хлоридів, що є головною перешкодою для його використання при виробництві мінеральних добрив. Тому в даному випадку запропоновано використання двухступеневої регенерації аніоніту. На першій стадії аніоніт регенерується сульфатом амонію. При цьому проходить ефективна десорбція нітратів з переведенням аніоніту в сульфатну форму (рис. 7.23).

Відпрацьований регенераційний розчин, який збирається в резервуар (11), подається на виготовлення рідких добрив, тому що він містить сульфат та нітрат амонію, які широко застосовуються як мінеральні добрива.

Так як сульфати мають вищу селективність за нітрати [4], для досягнення високої ефективності очищення води від нітратів аніоніти на другій стадії реге-

нерації переводили у хлоридну форму при промиванні іоніту розчином хлориду натрію.

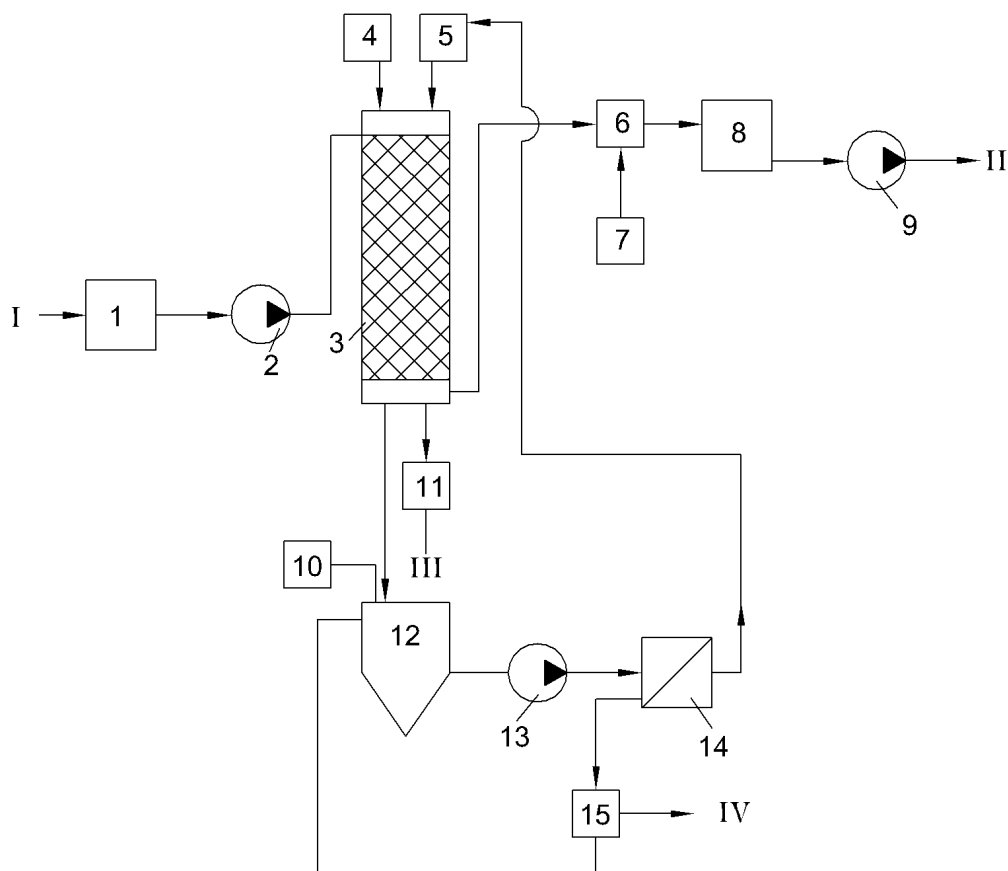


Рисунок 7.23 - Принципова технологічна схема очищення води від нітратів: 1 – приймальна камера; 2, 9, 13 – насоси; 3 – аніонообмінний фільтр; 4, 5 – витратні баки розчинів сульфату амонію та хлориду натрію; 6 – камера озонування; 7 – озонатор; 8 – резервуар очищеної води; 10 – витратний бак розчину хлориду кальцію; 11 – резервуар для збору розчинів нітрату та сульфату амонію; 12 – реактор; 14 – стрічковий фільтр; 15 – фільтр-прес; I – подача води; II – подача води до споживача; III – розчин на виготовлення рідких добрив; IV – гіпс на переробку

Сульфати з розчину хлориду натрію висаджували у вигляді гіпсу при обробці хлоридом кальцію. Розчин хлориду натрію після освітлення в реакторі (12) та доочищення на фільтрі (14) використовується повторно. Отриманий гіпс після ущільнення на фільтрі (15) до зниження вологості до 50 % направляється

на виробництво будівельних матеріалів. Природна вода після фільтру (3) проходить камеру озонування і далі направляється в резервуар чистої води і до споживача. Аніонообмінний фільтр (3) відключається на регенерацію після проскоку нітратів при досягненні ними концентрації на рівні 40–45 мг/дм³.

Не дивлячись на високу ефективність біологічного очищення води від фосфатів, часто в комунальних стоках після станції біологічного очищення води концентрація фосфатів сягає 50–55 мг/дм³. За таких концентрацій фосфатів вони досить ефективно видаляються з води на аніонообмінних фільтрах [540]. За низьких концентрацій сульфатів у воді при використанні іонообмінних фільтрів концентрацію фосфатів можна легко знижувати з 60 до 0,1–7,0 мг/дм³. На станції біологічного очищення води продуктивністю ~400 000 м³/добу це дасть можливість вилучати ~20 т фосфатів щодоби. Це є важливим показником в умовах дефіциту та високої ціни фосфатних добрив. Аніоніти в фосфатній формі легко регенеруються хлоридом амонію. Із даного регенераційного розчину фосфати висаджуються кількісно хлоридом магнію у вигляді струвіту (MgNH_4PO_4). Розчин хлориду амонію використовується повторно для регенерації аніоніту (рис. 7.24).

Коли у воді, крім фосфатів, присутні нітрати та сульфати вилучати фосфати з регенераційного розчину недоцільно. У даному випадку регенерацію проводять карбонатом амонію і весь використаний регенераційний розчин направляють на виробництво рідких добрив, тому що, крім фосфату амонію, він міститиме сульфат амонію та нітрат амонію, які придатні для виробництва добрив. Це спрощує схему, наведену на рис. 7.24. Але при попаданні у воду карбонат-аніонів можливе пом'якшення води, тому після фільтру (3) доцільно поставити просвітлювач із завислим шаром осаду і фільтр (рис. 7.25).

З наведених результатів видно, що ефективність вилучення нітратів з води зростає при попередньому її очищенні від іонів жорсткості на катіонітах в кислій формі. При цьому відбувається підкислення розчинів і на аніоніті відбувається сорбція азотної, сірчаної або соляної кислот, яка проходить досить ефективно при використанні аніоніту в основній формі. Головною реакцією проце-

су є реакція нейтралізації, яка характеризується високою швидкістю та незворотністю.

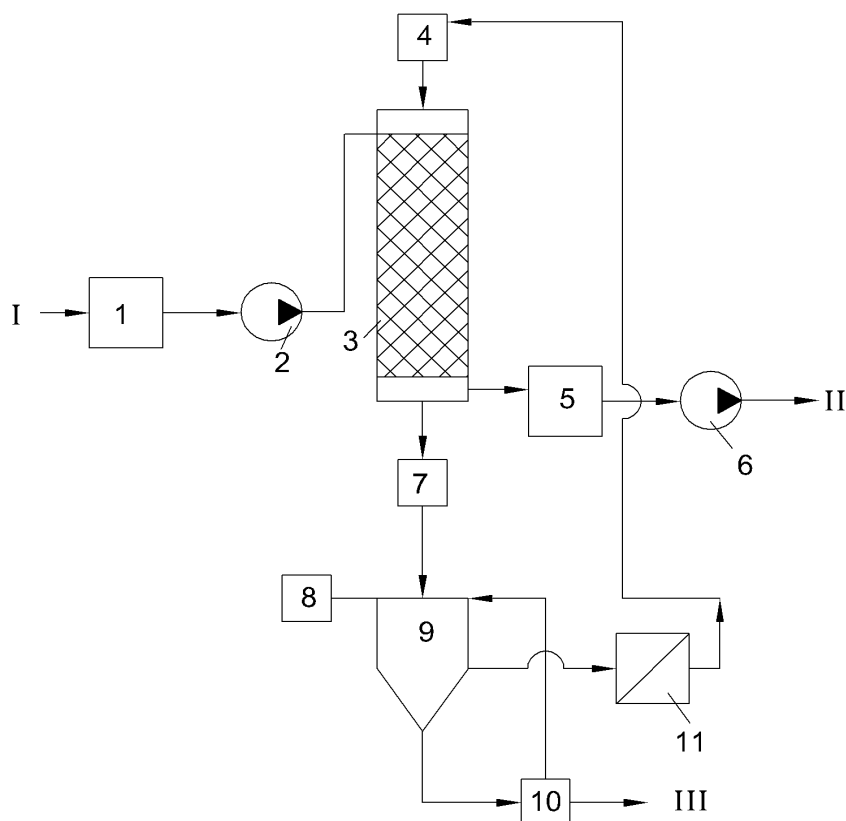


Рисунок 7.24 – Принципова технологічна схема очищення води від фосфатів:
 1 – приймальна камера; 2, 6 – насоси; 3 – аніонообмінний фільтр (АВ–17–8),
 4 – резервуар з розчином хлориду амонію; 5 – резервуар чистої води;
 7 – резервуар з відпрацьованим регенераційним розчином; 8 – витратний бак
 розчину хлориду магнію; 9 – реактор; 10 – фільтр-прес; 11 – стрічковий фільтр;
 I – подача води; II – подача води до споживача;
 III – осад на виробництво добрив

Іншою особливістю процесу є висока ефективність регенерації низькоосновного аніоніту основними реагентами. За високих значень рН низькоосновний аніоніт переходить із амонійної форми в амінну, при якій функціональні групи втрачають позитивний заряд, що сприяє ефективній десорбції сорбованих аніонів. Тому при використанні розчинів аміаку можна досягти повної регенерації аніоніту.

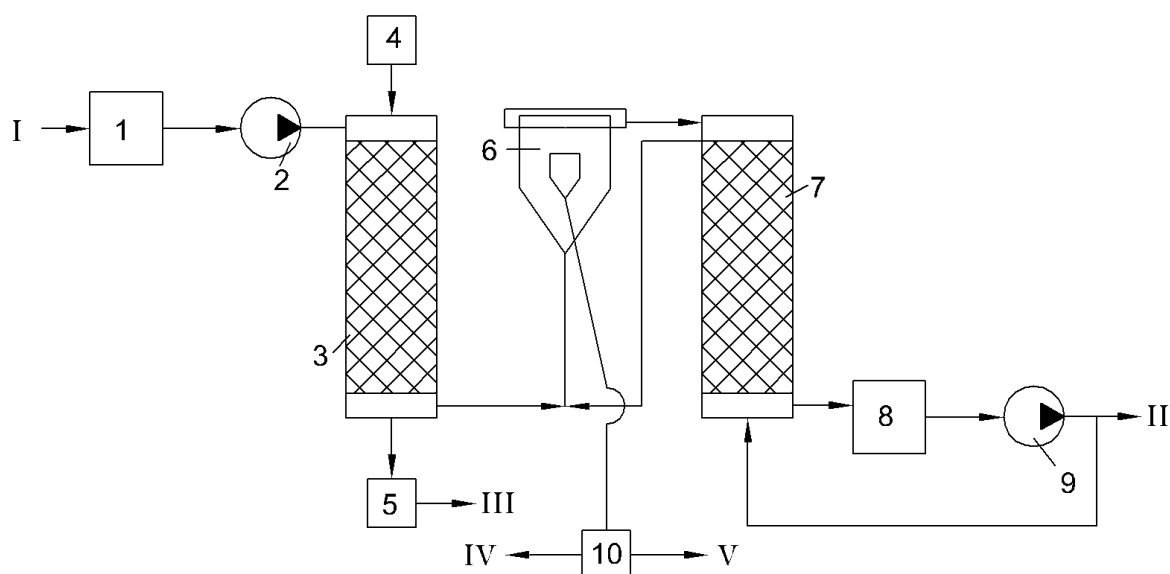


Рисунок 7.25 – Принципова технологічна схема очищення води від фосфатів і нітратів: 1 – приймальна камера; 2, 9 – насоси; 3 – аніонообмінний фільтр (АВ-17-8), 4 – витратний бак розчину; 5 – приймальний резервуар; 6 – просвітлювач із завислим шаром осаду; 7 – фільтр; 8 – резервуар чистої води; 10 – фільтр-прес; I – подача води; II – вода до споживача; III – розчин на переробку; IV – в каналізацію; V – на захоронення.

Відпрацьовані регенераційні розчини містять лише нітрати та надлишок аміаку, що спрощує їх переробку в рідкі мінеральні добрива на основі нітрату амонію.

Вилучення іонів жорсткості при фільтруванні води через катіоніти в кислій формі дозволяє ефективно вилучати з води як іони амонію, так і нітрати. Катіоніт другої стадії катіонування, на якому сорбовані іони амонію, доцільно регенерувати розчинами азотної кислоти і переробляти відпрацьовані регенераційні розчини в рідкі добрива також на основі нітрату амонію.

Виходячи з отриманих результатів, розроблено принципову технологічну схему очищення води від сполук азоту з одночасним її пом'якшенням (рис. 7.26).

Згідно із запропонованою схемою, вода проходить послідовно через слабо-кислотний катіонообмінний фільтр, заповнений смолою Dowex MAC-3 у кис-

лій формі (4), та сильноокислотний катіоніт КУ–2–8 в кислій формі (5).

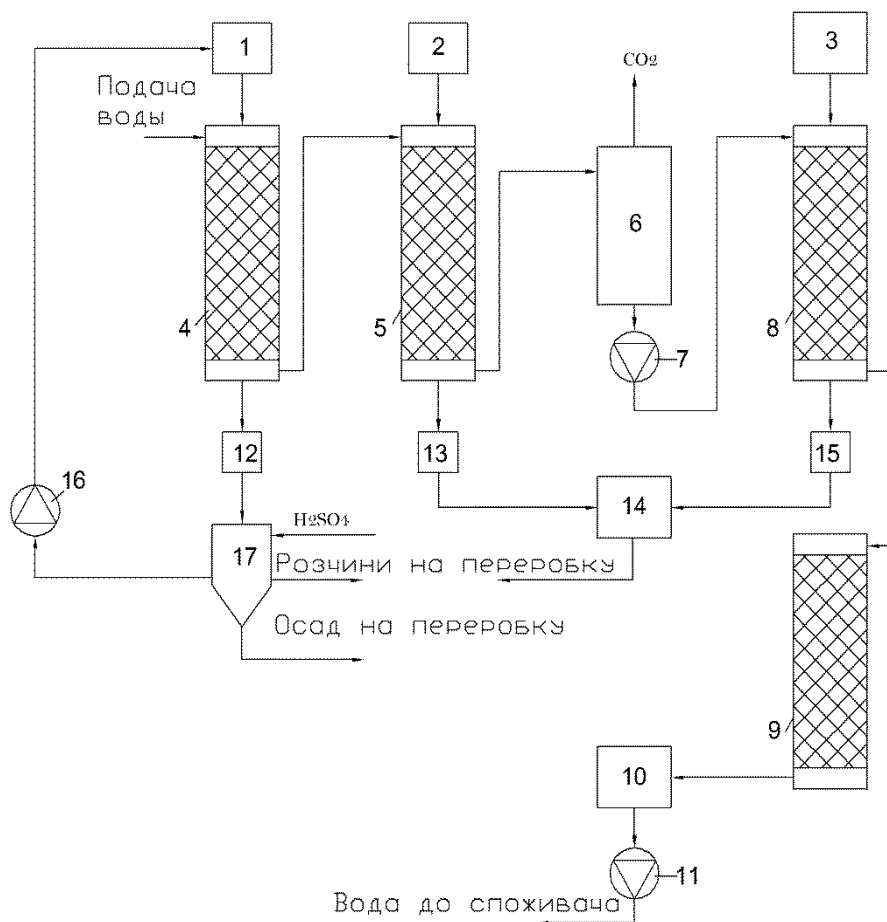


Рисунок 7.26 – Принципова технологічна схема демінералізації води, що містить сполуки азоту: 1, 2, 3 – резервуари з регенераційними розчинами відповідно соляної, азотної кислот та аміаку; 4, 5, 9 – катіонообмінні фільтри, 6 – дегазатор; 7, 11, 16 – насоси; 8 – аніонообмінний фільтр; 10 – резервуар очищеної води; 12, 13, 15 – резервуари відпрацьованих регенераційних розчинів; 14 – нейтралізатор; 17 – реактор

На першій стадії в основному вилучаються іони жорсткості, на другій стадії вилучаються залишки іонів жорсткості та іони амонію. З підкисленої води в дегазаторі (6) виділяється вуглекислота. В подальшому вода від азотної кислоти (можливо домішок сірчаної та соляної кислот) очищується на фільтрі (8), заповненому низькоосновним аніонітом Dowex Marathon в основній формі. При цьому відбувається нейтралізація води та очищення її від нітратів. При наявності сульфатів, вони також сорбуються на аніоніті. Хлориди, якщо вони є у

воді, з аніоніту витісняються нітратами або сульфатами, селективність за якими у аніоніту вища, як у нітратів.

Слід відмітити, що дана технологія ефективна для очищення води із низьким вмістом хлоридів і сульфатів. Як правило, прісні поверхневі або підземні води містять хлориди або сульфати в низьких концентраціях. Тобто часто зустрічаються води, вміст хлоридів та сульфатів не перевищує 50 мг/дм^3 при концентраціях нітратів більше 100 мг/дм^3 .

У разі необхідності отримання питної води для коригування вмісту іонів жорсткості в ній її доцільно пропускати на останній стадії через слабокислотний катіоніт Dowex Mac-3 в кальцій-магнієвій формі (9). Тоді хлористий водень, що вимивається з аніоніту, буде вимивати з катіоніту іони жорсткості при коригуванні рН на рівні 7. При вмісті хлоридів у воді на рівні $1,0\text{--}1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ жорсткість очищеної буде сягати $1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, що відповідає вимогам до питної води. Катіоніт спеціально переводити у кальцій-магнієву форму не потрібно, так як в дану форму іоніт переходить на першій стадії катіонування. Застосування його на останній стадії сприятиме його регенерації та забезпечить зниження витрати реагенту на регенерацію.

Регенерацію катіоніту доцільно проводити соляною кислотою за технологією, описаною в роботі [304]. За даною технологією відпрацьований розчин соляної кислоти обробляють сірчаною кислотою і виділяють в реакторі (17) нерозчинний сульфат кальцію, а освітлений розчин використовують для регенерації катіоніту. Розчин можна використовувати до насичення його солями магнію до концентрації приблизно 2000 мг-екв/дм^3 .

Після цього він направляється на переробку, що включає випаровування з отриманням технічного хлориду магнію, придатного для використання. Катіоніт в амонійній формі (5) регенерується азотною кислотою. Відпрацьований кислий розчин направляється в нейтралізатор (14), до якого також потрапляє основний регенераційний розчин, що утворюється після регенерації аніоніту в нітратній формі розчином аміаку (8). Після нейтралізації даної суміші отримують водний розчин нітрату амонію, який застосовується для виготовлення рідких

добрив. Промивні води після промивки катіоніту у фільтрі (5) використовуються для приготування розчину азотної кислоти у резервуарі (2). Промивні води після промивки аніоніту у фільтрі (8) використовуються для приготування розчину аміаку в резервуарі (3). Фільтр (9) після вимивання іонів жорсткості включають на стадію сорбції замість одного з фільтрів (5), а на його місце включають один із фільтрів (5) в кальцій-магнієвій формі.

Висновки до розділу 7

1. Вивчено процеси очищення води від нітратів на низько та високоосновних аніонітах в сольовій та основній формах. Показано, що селективність аніонітів за нітратами значно вища, як за хлоридами, але дещо нижча, як за сульфатами, що забезпечує ефективне вилучення нітратів з води на аніонітах в хлористій формі.

2. Показано, що низькоосновні аніоніти ефективно сорбують фосфати в нейтральному та слабокислому середовищі і неефективні в слаболужному середовищі. Високоосновні аніоніти мають високу селективність за фосфатами, як в нейтральному, так і слаболужному середовищі. За селективністю фосфати поступаються сульфатам і нітратам і переважають хлориди.

3. Досліджено процеси сорбції нітратів із кислих та нейтральних розчинів на низькоосновному аніоніті Dowex Marathon. Показано, що застосування аніоніту в основній формі забезпечує ефективне вилучення нітратів та фосфатів із слабокислих розчинів при високій ефективності регенерації аніоніту розчинами аміаку та карбонату амонію.

4. Встановлено, що вилучення з води катіонів жорсткості на катіонітах у кислій формі забезпечує ефективне вилучення з води іонів амонію. Застосування для регенерації катіоніту азотної кислоти дозволяє відпрацьовані регенераційні розчини використовувати для виробництва рідких добрив.

5. Розроблено принципові технологічні схеми маловідходних технологій очищення води від сполук азоту та фосфору, основані на використанні іонообмінних фільтрів.

ВИСНОВКИ

1. За даними аналізу моніторингових служб Миколаївської області та результатами власних спостережень проведено оцінку стану гідроекосистеми Миколаївської області, визначено вплив основних водоспоживачів та водокористувачів на стан водних об'єктів. Встановлено рівень перевищення допустимих норм за ХСК, концентраціями хлоридів та сульфатів, сполуками біогенних елементів та іншими показниками.

2. Визначено умови отримання коагулянтів зі шлам у Миколаївського глиноземного заводу, з насіння *Moringa oleifera*, проведено оцінку їх ефективності при очищенні та знезараженні води.

3. Розроблено реагенти та методи стабілізаційної обробки води для забезпечення раціонального використання води в промисловості та енергетиці. Вдосконалено методи реагентного та іонообмінного пом'якшення і знесолення води з високим рівнем жорсткості та підвищеною мінералізацією.

4. Проведено дослідження з визначення вмісту та розподілу важких металів у водах Бузького лиману, встановлено характер їх розподілу, коефіцієнти небезпеки та накопичення важких металів у компонентах екосистеми лиману. Проведено оцінку впливу евтрофікаційних процесів на міграцію важких металів у водних середовищах. Встановлено кореляційні залежності між вмістом у воді важких металів та фосфатів. Показано, що гідроекологічний стан басейну р. Інгулець формується у результаті складної взаємодії та комплексного впливу природних та антропогенних факторів.

5. Вивчено процеси іонообмінного вилучення важких металів з води для створення технологій очищення води при організації безстічних систем водокористування на гальванічних виробництвах. Проведено оцінку ефективності катіонітів при вилученні іонів важких металів з води у широкому діапазоні їх концентрацій, визначено вплив іонів жорсткості на ефективність очищення води. Показано, що іони важких металів, їхні суміші ефективно десорбуються з

іоніту при використанні розчинів сірчаної, соляної кислот та хлористого натрію.

6. Визначено умови електрохімічного відновлення важких металів з кислих та сольових розчинів. На прикладі кадмію показано, що енергозатрати на електроекстракцію металу у двокамерному електролізері у 2-3 рази вищі у порівнянні з однокамерним. Визначено вплив кислотності на ефективність електрохімічного відновлення металів із розчинів невисоких концентрацій. Показано, що нікель і цинк ефективно вилучаються електровідновленням у двокамерних електролізерах незалежно від кислотності розчинів.

7. Показано, що застосування трикамерних електролізерів забезпечує високу ефективність електроекстракції кадмію, міді, нікелю та цинку з отриманням соляної кислоти концентрацією до 10 %.

8. Встановлено параметри процесів вилучення металів із розчинів їх сумішей у процесі електроекстракції та умови розділення металів за рахунок регулювання кислотності їх розчинів.

9. Визначено параметри застосування технологій ефективних мікроорганізмів для інтенсифікації біологічних процесів очищення промислових та комунально-побутових стічних вод, підвищення ефективності очищення від розчинних та нерозчинних органічних речовин, сполук біогенних елементів, нафтопродуктів.

10. Вивчено процеси очищення природних та доочищення стічних вод від нітратів, фосфатів, амонію методом іонного обміну. Визначено залежність ефективності процесів від характеристик води, форми та типу аніонітів і катіонітів. Розроблено процеси регенерації іонітів, які забезпечують використання відпрацьованих регенераційних розчинів для виробництва рідких добрив.

11. Розроблено нові принципові технологічні схеми пом'якшення та знесолення води, нові маловідходні технології очищення води від іонів важких металів та сполук азоту і фосфору.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gomelya N. Low-waste ion exchange technology of extraction of nitrogen compounds from water / N. Gomelya, G. Trohymenko, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. - Vol. 3, № 10 (81). – P. 18–23.
2. Gomelya N. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / N. Gomelya, V. Hrabitchenko, A. Trokhymenko, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2016. - Vol. 4, № 10 (82). – P. 4–9.
3. Гомеля Н. Д. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции. / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий, А. Г. Трохименко, М. М. Шуриберко // Химия и технология воды. – 2017. - Т. 39, № 2(256). – С. 169-177.
4. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste process of the water purification from phosphates / N. Gomelya, A. Petrichenko, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. - Vol. 3, № 10 (87). – P. 36–41.
5. Trokhymenko G. Development of low waste technology of water purification from copper ions / G. Trokhymenko, M. Gomelya // Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No. 3. – P. 372–377.
6. Gomelya N. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution / N. Gomelya, G. Trohymenko, O. Hlushko, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 1, № 10 (91) – P. 55–61.
7. Магась Н.І. Оцінка сучасного антропогенного навантаження на басейн річки Південний Буг / Н.І. Магась, А.Г. Трохименко // Екологічна безпека. – 2013. – № 2 (16). – С. 48–52.
8. Магась Н. І. Оцінка ступеня екологічної небезпеки об'єктів на прикладі комунальних підприємств Миколаївської області / Н. І. Магась, А. Г. Трохименко // Екологічна безпека. - 2015. – Випуск 20 (2/2015). – С. 48–53.

9. Кельїна С. Ю. Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фотокаталізу / С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, А. С. Сухарева, А. Г. Трохименко // Науковий вісник НЛТУ України.: Збірник науково-технічних праць. – 2015. – Випуск 25, № 6. - С. 147–153.

10. Шумілова О.О. Дослідження явища масового замору риби у Миколаївській області в серпні 2010 року / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2010. - № 5. - Режим доступу: <http://ev.nuos.edu.ua/article/view/25099/22521>.

11. Шумілова О.О. Оцінка ризику потрапляння інвазивних і патогенних видів у водну екосистему Дніпро-Бузького лиману шляхом перенесення судовими баластними водами / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко / Збірник наукових праць НУК. – 2010. – №2 (431). – С. 150–156.

12. Федюкіна Д.В. Дослідження ефективності використання препарату «Тамір» в процесі мікробіологічної біодеструкції нафтових вуглеводнів / Д.В. Федюкіна, Г.Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2011. - № 2. – С. 147–153. – Режим доступу: evn.nuos.edu.ua/article/view/23789/21340.

13. Шумілова О.О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко / Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2012. – № 1. – С. 56–62. – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/22570/20193>.

14. Магась Н.І. Оцінка потужності водоохоронних заходів у басейні р. Південний Буг на прикладі Миколаївського району Миколаївської області / Н.І. Магась, Г.Г. Трохименко // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування – 2013. – № 2 (447). – С. 110–116.

15. Трохименко А.Г. Анализ возможности применения фитотехнологий для очистки водной системы р. Ингулец от тяжелых металлов / А.Г. Трохименко, Н.В. Цыганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2014. – № 6 – С. 128–133.

16. Трохименко Г.Г. Результати застосування препарату «Тамір» для доочищення стічних вод комунального підприємства (м. Скадовськ) // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 243–248.

17. Трохименко Г.Г. Підвищення екологічної безпеки регіону за рахунок фіторекультивациі шламових масивів МГЗ / Г.Г. Трохименко, Ц.Р. Ященко // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – Івано-Франківськ, 2016. – №2(14) – С. 122–128.

18. Трохименко А.Г. Влияние шламовых массивов на окружающую среду и оценка возможности их фитомелиорации / А.Г. Трохименко, Ц.Р. Ященко, Н.И. Магась // Екологічні науки. - Київ: Вид-во Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління, 2016. - № 12. – С. 103–109.

19. Гомеля М.Д. Вплив іонів жорсткості та взаємний вплив іонів важких металів на ефективність їх сорбції на катіоніті / М.Д. Гомеля, Г.Г. Трохименко, О.В. Глушко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: науково-технічний збірник. – 2017. – Вип. 28. – С. 104–112.

20. Гомеля М.Д. Оцінка ефективності коагулянтів, синтезованих із відходів виробництв алюмінію, при очищенні води / М.Д. Гомеля, Т.В. Крисенко, Г.Г. Трохименко // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017. – № 4. – С. 80–84.

21. Гомеля М. Вплив іонів жорсткості на сорбцію важких металів на катіоніті / М. Гомеля, Г. Трохименко, О. Глушко // Технічні науки та технології. – 2018. – № 1 (11). – С. 214–223.

22. Патент на корисну модель 122541 Україна МПК⁷ C01F 7/52, C01F 7/56, C01F 7/60. Спосіб отримання коагулянту для освітлення та знебарвлення води / Гомеля М.Д., Трохименко Г.Г., Шаблій Т.О. // № 2017 08485; Заявл. 18.08.2017; Опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1.

23. Трохименко Г.Г. Підвищення рівня інфекційних захворювань у Миколаївській області внаслідок забруднення водного середовища / Рибне господарство України. – 2004. – № 7. – С. 218–220.

24. Трохименко Г.Г. Дослідження впливу скидів зворотних стічних вод Криворізького металургійного комбінату на стан основних компонентів біоти річки Інгулець / Г.Г. Трохименко, Н.І. Магась, Н.О. Казначеева // Рибне господарство України. – 2007. - № 5. – С. 3–15.

25. Трохименко Г.Г. Оцінка техногенного впливу і зміни мінералізації води на стан іхтіофауни річок Інгулець та Саксагань / Г.Г. Трохименко, Н.І. Магась // Рибне господарство України. – 2008. – № 4. – С. 31–35.

26. Трохименко Г.Г. Оцінка якості води основних приток річки Південний Буг у межах Миколаївської області / Г.Г. Трохименко, Н.І. Магась // Науковий вісник МДУ ім. В.О. Сухомлинського. Біологічні науки. – 2009. – Вип. 24, 4(1). – С. 209–213.

27. Федюкіна Д. В. Оцінка забруднення нафтопродуктами басейну Південного Бугу та Бузького лиману в Миколаївській області / Д. В. Федюкіна, Г. Г. Трохименко // Екологічна безпека. – 2010. – № 1 – С. 23–27.

28. Скворцова Д.В. Використання мікробіологічного препарату “Тамір” для очищення комунально-побутових стічних вод / Д.В. Скворцова, Г.Г. Трохименко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: біологія, екологія. – 2012. – Вип. 20, т. 1. – С. 92–99.

29. Трохименко Г.Г. Оцінка впливу розробки Сафонівського родовища урану методом свердловинного вилуговування на водні ресурси / Г.Г. Трохименко, А.В. Кубрак // Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – № 5. – 2010. – Режим доступу: <http://ev.nuos.edu.ua/article/view/25070/22518>.

30. Федюкіна Д.В. Аналіз чинників, які впливають на мікробіологічну біодеструкцію вуглеводнів нафти / Д.В. Федюкіна, Г.Г. Трохименко / Вісник Національного університету кораблебудування: електронне видання. – 2010. – № 5. – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/25096/22520>.

31. Трохименко Г.Г. Визначення ступеня кумуляції важких металів у гідробіонтах Бузького лиману / Г.Г. Трохименко, Н.В. Циганюк // Збірник науко-

вих праць Національного університету кораблебудування. – 2015. – № 4. – С. 98–105.

32. Гомеля М.Д. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості/ М.Д. Гомеля, Г.Г. Трохименко, М.М. Твердохліб // Екологічна безпека та природокористування: збірник наукових праць. – 2015. – Вип. 20. – С. 57–62.

33. Сафранов Т.А. Збалансованість мінерального складу питних вод як чинник впливу на здоров'я населення міських агломерацій Північно-Західного Причорномор'я / Т.А. Сафранов, Н.В. Грабко, А.А. Поліщук, Г.Г. Трохименко // Вісник Одеського державного екологічного університету. – 2016. – № 20. – С. 5–18.

34. Трохименко Г.Г. Захист природних водойм від забруднення іонами міді / Г.Г. Трохименко, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»: збірник наук. праць. – 2016. – № 1(15). – С. 93–98.

35. Трохименко Г.Г. Захист водойм від забруднення іонами міді при скиді промислових стічних вод. / Г.Г. Трохименко, І.М. Трус, М.Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: наук.-тех. збірник Київського нац. ун-та буд-ва і архітектури МОНУ. – 2016. – Вип. 26. – С. 138–147.

36. Виверець А.О. Аналіз ефективності використання порошку насіння *Moringa Oleifera* та шламу від виробництва глинозему як коагулянтів для очищення води. / А.О. Виверець, Г.Г. Трохименко, М.Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: наук – тех. збірник Київського нац. ун-та буд-ва і архітектури МОНУ. – 2016. – Вип. 27. – С. 39–47.

37. Трохименко Г.Г. Оцінка рівня забруднення поверхневих вод р. Інгулець важкими металами / Г.Г. Трохименко, Н.В. Циганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2016. – № 3. – С. 114–119.

38. Магась Н.І. Оцінка впливу берегових джерел скиду стічних вод на стан водного середовища / Н.І. Магась, Г.Г. Трохименко // Збірник наукових

праць Національного університету кораблебудування. – 2017. – № 2 (469). – С. 98–106.

39. Сухарева А.С. Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води / А.С. Сухарева, Г.Г. Трохименко, М.Д. Гомеля // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2017. – № 3 (470). – С. 114–120.

40. Гомеля Н.Д. Ионнообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов / Н.Д. Гомеля, В.Н. Грабитченко, А.Г. Трохименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 1. – С. 57–65.

41. Гомеля Н.Д. Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов / Н.Д. Гомеля, Е.В. Глушко, А.Г. Трохименко, Л.И. Бутченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 1. – С. 60–67.

42. Гомеля М.Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення бевідходної переробки регенераційних розчинів / М.Д. Гомеля, А.І. Петриченко, Г.Г. Трохименко, Я.П. Мартинюк // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2017. – № 1 (21). – С. 12–23.

43. Чумаченко Г.К. Вивчення стану малих та середніх річок Миколаївської області на прикладі річки Мертвовод / Г.К. Чумаченко, Г.Г. Трохименко // Екологічна безпека держави: збірник тез Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів, 27–28 квітня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 230–232.

44. Шумілова О.О. До питання очистки стічних вод та нормування їх скиду у водні об'єкти / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов: материалы IV научно-практической конференции при участии молодых ученых, 19–21 октября 2011 г. – Харьков, 2011. – С. 79–82.

45. Трохименко Г.Г. Аналіз застосування ЕМ-препарату «Тамір» для мікробіологічного очищення стічних вод на КП «Прибузьке» м. Нова Одеса / Г.Г. Трохименко, А.Ю. Кучер / Проблеми екології та енергозбереження в суднобу-

дуванні: матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції, 27–29 травня 2011 р. – Миколаїв, 2011. – С. 260–262.

46. Шумілова О.О. Оцінка потенційного впливу стічних вод Галичинівських очисних споруд на стан гідробіонітів Бузького лиману / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Карпатська конференція з проблем охорони довкілля: тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції, 15–18 травня 2011 р. – Мукачеве – Ужгород, 2011. – С. 144–145.

47. Маєвська В.С. Аналіз можливості застосування циклічної технології активного мулу «С-ТЕСН» для очищення стічних вод в курортних зонах на прикладі ТК «Буковель» / В.С. Маєвська, Г.Г. Трохименко // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, 05–07 червня 2015 року. – Миколаїв, 2015. – С. 75–76.

48. Trokhymenko G.G. Electroplating wastewater treatment from copper ions / G.G. Trokhymenko, M.D. Gomelya // Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects: Processing of the III Internacial Scientific and Technical Conference, 28–30 October 2015. – Kyiv, 2015. – Pp. 48–50.

49. Vyverets A. The analysis of using Moringa oleifera seeds and sludge from alumina production efficiency as coagulants in water purification / A. Vyverets, A. Trokhymenko, M. Gomelya // Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects: Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference, 26–28 October 2016. – Kyiv, 2016. – Pp. 50–52.

50. Виверець А.О. Дослідження бактерицидних властивостей насіння Moringa Oleifera / А.О. Виверець, Г.Г. Трохименко // Екологічний стан і здоров'я жителів міських екосистем. Горбуновські читання: тези доповідей, 5–6 травня 2016 р. – Чернівці, 2016. – С. 53–54.

51. Сухарева А.С. Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води / А.С. Сухарева, Г.Г. Трохименко // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти. «Чиста вода–2017»: Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26–27 жовтня 2017 року. – Київ, 2017. – С. 204–206.

52. Гомеля М.Д. Рациональное использование водных ресурсов путем создания новых материалов и разработки новых технологий водоподготовки / М.Д. Гомеля, Г.Г. Трохименко // Проблемы экологии та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції, 22–24 вересня 2017 р. – Миколаїв, 2017. – С. 13–19.

53. Трохименко Г.Г. Разработка новых технологий водоподготовки из застосуванням новых коагулянтов та інгібіторів накипоутворення / Г.Г. Трохименко // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 11–13 жовтня 2017 р. – Миколаїв: НУК, 2017. – С. 285–287.

54. Трохименко Г.Г. Використання ЕМ-препаратів для доочищення стічних вод заводу «Сан Ін Бев Миколаїв» від нітратів на прикладі препарату «Тамір» / Г.Г. Трохименко, М.О. Бажина // Екогеофорум–2017. Актуальні проблеми та інновації: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 22–25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 13–14.

55. Ахмедова В.Р. Аналіз методів доочищення стічних вод пивоварного підприємства «Сан Ін Бев Україна» від азотних сполук у лабораторних умовах / В.Р. Ахмедова, Г.Г. Трохименко // Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: матеріали V Міжнародної наукової конференції, 29–30 листопада 2017 р. – Харків, 2017. – С. 14–15.

56. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. / А. М. Когановский – К.: Наукова думка, 1983. – 239 с.

57. Заявка 97121248/25 Россия, МПК⁶ C01F7/74, C02F 1/52. Способ приготовления коагулянта для очистки природных и сточных вод / Патанов В.А., Беспалов В.П., Смирнов В.А. и др. // ОАО НИИ “Ярсинтез”. - № 97121248/25; заявл. 23.12.97; опубл. 10.03.99., Бюл. № 7.

58. Заявка № 1314696 ЕВП, МПК⁷ C 01 F 7/74, C 02 F 1/52. Method for preparing aluminum sulphate, aluminum sulphate and wast water treatment using the

obtained the aluminum sulphate / Inagaki Yasuhito// Sony Corp. – № 02292887.3; заявл. 21.11.2002; опубл. 28.05.2003. – Англ.

59. Пат. 2215691 Россия, МПК⁷ С 01 F 7/74. Способ получения коагулянта / Куцак В.С., Газизов Ф.Ф., Шаповалов Е.В., Артюнов Г.А. – № 2001106794/12; заявл. 13.03.01; опубл. 10.11.03. Бюл. № 7.

60. Астрелин И.М. Порошкообразный флотокоагулянт – сорбент / И.М. Астрелин, Н.М. Толстопалова, Ю.В. Артюх // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21–26 сент., 2003: Тезисы материалов (Т) 3. Материалы и нанотехнологии. – Казань: типогр."Центр операт. печ." – 2003 – С. 43.

61. Пат. 2122974 Россия, МПК⁶ С 01 F 7/74. Способ приготовления коагулянта для очистки природных и сточных вод / Патанов В.А., Беспалов В.П., Бажанов Ю.В., Титова Л.Ф. – № 95221319/26; заявл. 28.10.96; опубл. 10.12.98; НКИ 210/734.

62. Запольский А.К. Промышленное получение коагулянта повышенной основности / А.К. Запольский, Л.А. Бондарь, И.И. Дешко и др. // Химия и технология воды. – 1985. – Т.7, № 4. – С.63–65.

63. Стрелков А.К. Синтез и применение комплексных фосфатных солей алюминия в качестве коагулирующих систем / А. К. Стрелков, Д. Е. Быков, А. В. Назаров // Водоснабжение и санитарная техника – 2000. – № 5. – С. 20–21.

64. Пат. 2088257 Россия, МПК⁶ С 01 F 7/74. Способ получения алюмосиликатного коагулянта / Силос И.В. , Ким В. , Лисюк Б.С. и др. ООО Промышленно-финансовая компания "ИНМЕТ". – № 95106759/25; заявл. 26.04.95; опубл. 27.08.97, Бюл№24.

65. Заявка № 2453107 Франция МКИ⁶ С 01 В 33/26, С 02 F 1/52. Suspension de silice actives sous forme d'aluminate utilisable comme adjuvant de flocculation, et son procede de preparation / Bersillon Jeanluc, Richard Yves; Degremont. – № 7908294; заявл. 03.04.79; опубл. 31.10.80.

66. А.с. 1097562 СССР, МКИ⁶ С 01 F 7/74. Способ получения алюминий-содержащего коагулянта (его варианты) / В.И. Захаров, А.Ш. Гершанкоп, Г.А.

Голованов и др. Кол.фил.им. С. М. Кирова АН СССР. – № 3584127/22–02; заявл. 25.04.83; опубл. 15.06.84, Бюл. №22.

67. Yue Qin-yan. Electrokinetic characteristics and coagulation behavior of flocculant polialuminium silicate chloride (PASiC) /Yue Qin-yan, Gao Bao-yu, Wang Bing-jian // J / Environ / Sci / (China). – 2003/ – 15, №1. – С. 69–74.

68. Hu Xiang, Sun Zhirong // Gongueshui chuli = Ind. Water Treat. – 2004. – 24, №6. – С. 45–47.

69. Седова А.А. Изучение возможности очистки сточной воды от нефтепродуктов с помощью коагулянтов из местного природного сырья / А.А. Седова, А. К. Осипов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – 48, № 11. – С. 130–131, 144.

70. Пат. 2204591 Россия, МПК⁷ С 12 F 3/10, С 01 В 33/40. Способ получения коагулянта/ Кравченко В.Т., Антонюк А.А., Пономарёв В.М. ООО " Фирма КВИТ". – № 2001127322/13; заявл. 08.10.01; опубл. 20.05.03.

71. А. с. 981246 СССР, МКИ⁶ С 02 F 1/52. Способ получения коагулянта из шламов водоочистки / Ю.А. Бренчуков, Б.И. Ревут, В.М. Шапченко // Специализир. пуско-налад. управление по очистке промстоков и водоподготовке. – № 3304718/23–26; заявл. 15.06.81; опубл. 15.12.82; Бюл. № 46.

72. Keeley James. Reuse of recovered coagulants in water treatment: An investigation on the effect coagulant purity has on treatment performance / James Keeley, Andrea D. Smith, Simon J. Judd, Peter Jarvis. // Separation and Purification Technology. – 2014. – № 131. – Р. 69–78.

73. Шаблій Т.О. Застосування нових реагентів і технологій в промисловому водоспоживанні / Т.О. Шаблій, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля. – К.: Інфодрук, 2013. – 327 с.

74. Ткачев К.В. Технология коагулянтов / Ткачев К.В., Запольский А.К., Ю.К. Кисиль. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1978. – 185 с.

75. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / Родионов А.И., Клушин В.Н., Горочешников Н.С. – М.: "Химия". – 1989. – 511с.

76. А. с. 1604747 СССР, МКИ⁶ С 02 F 1/46. Способ получения коагулянта / Астрелин И.М., Запольский В.А., Образцов В.В., Гребенюк В.Д. – № 4283097/31–26; заявл. 13.07.87; опубл. 07.11.90, Бюл. № 41.

77. Пат. 2097335 Россия, МКИ⁶ С 02 F 1/46. Способ получения коагулянта / Ханин А.Б., Иванов А.Д., Будыкина Т.А. и др. АООТ " Курский кожевенный завод". – № 95116571/25; заявл. 25.09.95; опубл. 27.12.97, Бюл. № 33.

78. Заявка № 96108066/25 Россия, МПК⁶ С 02 F 1/52. Коагулянт / Остроумов Ю.А., Пешехонов Г.И., Батов В.Н. и др. АО ЗТ "Лада – Риос". – № 96108066/25; заявл. 22.04.96; опубл. 27.07.98, Бюл. № 21.

79. Заявка № 96110998/25 Россия, МПК⁶ С 02 F 1/52. Способ получения коагулянта "ЗФР–1"(Заволжский флотореагент). / Афонин М.Г., Березин В.А., Куракин Е.Н. и др. АО "Заволжский химзавод". – № 96110998/25; заявл. 29.05.97; опубл. 27.08.98, Бюл. № 24.

80. Fan Min. Приготовление коагулянта полиакриламида и его применение при очистке сточных вод / Fan Min, Zhou Chijun // Ind. Water Treat. – 2004. – 24, № 11. – С. 33–35.

81. Шутько А.П. Использование алюминий содержащих отходов промышленных производств / А.П. Шутько, В. П. Басов. – К.: Тэхника, 1989. – 112 с.

82. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.

83. Гомеля Н.Д. Пути снижения стоимости коагулянтов / Н.Д. Гомеля, М.В. Шабанов, Т.В. Крысенко // Тезисы докладов на VI Международном симпозиуме «Чистая вода России – 2001». – Екатеринбург, 2001. – С. 109.

84. А.с. 386843 СССР, МКИ СО 1 F7/56. Способ получения основного хлорида алюминия / Б.М. Щепачев, Э.А. Левицкий. – № 1326832; заявл. 10.03.71; опубл. 21.05.73, Бюл. № 27.

85. Гомеля. М.Д. Отримання основних солей алюмінію – високоефективних коагулянтів для очищення води / М.Д. Гомеля // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 1999. – № 2. – С. 150–154.

86. Wang Xiaomeng. Potent removal of cyanobacteria with controlled release of toxic secondary metabolites by a titanium xerogel coagulant / Xiaomeng Wang, Xin Wang, Zhongbo Wei, Shujuan Zhang // *Water Research*. – 2017. – №128. – Pp. 341–349.

87. Aylin Devrimci H. Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment / H. Aylin Devrimci, A. Mete Yuksel, F. Dilek Sani // *Desalination*. – 2012. – № 299. – Pp. 16–21.

88. Keogha M.B. Evaluation of the natural coagulant *Moringa oleifera* as a pretreatment for SODIS uncontaminated turbid water / M.B. Keogha, K. Elmusharafb, P. Bordea, K.G. McGuiganc // *Solar energy*. – 2017. – №158. – Pp. 448 – 454.

89. Fatombi J.K. A natural coagulant protein from copra (*Cocos nucifera*): Isolation, characterization, and potential for water purification / J.K. Fatombi, B. Lartiges, T. Aminou, O. Barres, C. Caillet. // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – № 116– Pp. 35–40.

90. Hatamie Amir. Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment / Amir Hatamie, Hooshang Parhama, Behrooz Zargar, Zahra Heidari // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – № 219 – Pp. 694–702.

91. Hosny R. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures / R. Hosny, M. Fathy, M. Ramzi, Th. Abdel Moghny, S. E. M. Desouky, S. A. Shama // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2015. – Pp. 1–5.

92. Huang Xin. Coagulation behavior and floc properties of compound bioflocculant–polyaluminum chloride dual-coagulants and polymeric aluminum in low temperature surface water treatment / Xin Huang, Shenglei Sun, Baoyu Gao, Qinyan Yue, Yan Wang, Qian Li // *Elsevier*. – 2014. – № 229. – Pp. 1–8.

93. Huang Xin. Polyacrylamide as coagulant aid with polytitanium sulfate in humic acid-kaolin water treatment: Effect of dosage and dose method / Xin Huang, Yu Zhao, Baoyu Gao, Shenglei Sun, Yan Wang, Qian Li, Qian Yue // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – № 64. – Pp. 173–179;

94. Ibarra-Rodríguez Diana. Capacity of ‘nopal’ pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal / Diana Ibarra-Rodríguez, Jaime Lizardi-

Mendoza, Eduardo A. López-Maldonado, Mercedes T. Oropeza-Guzmán // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Pp. 17–28.

95. Innocent K. M. Manda. Comparative assessment of water treatment using polymeric and inorganic coagulants / Innocent K. M. Manda, Russel C. G. Chidya, John D. K. Saka, Timothy T. Biswick // Physics and Chemistry of the Earth. – 2015. – № 30. – Pp. 1–11.

96. Abhilash T. Nair. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater / Abhilash T. Nair, M. Mansoor Ahammed // Journal of Cleaner Production. – 2013. – № 30. – Pp. 1–10.

97. Emil Nutiu. Waste water treatment using new type of coagulant / Emil Nutiu // Procedia technology. – 2015. – № 19. – Pp. 476–482.

98. Bahman Ramavandi. Treatment of water turbidity and bacteria by using a coagulant extracted from *Plantago ovata* / Bahman Ramavandi // Water Resources and Industry. – 2014. – № 6. – P. 36–50.

99. Tzoupanos N.D. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment / N.D. Tzoupanos, A.I. Zouboulis // Water research. – 2011. – № 45. – Pp. 14–26.

100. Yanxin Wei. Preparation of an inorganic coagulant-polysilicate–magnesium for dyeing wastewater treatment: Effect of acid medium on the characterization and coagulation performance / Yanxin Wei, Qiaozhen Ji, Lei Chen, Jianwen Hao, Chengli Yao, Xiongzi Dong // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – № 000. – Pp. 1–7.

101. Zahrim A.Y. Effective coagulation-flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: Decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies / A.Y. Zahrim, Z.D. Dexter, C.G. Joseph, N. Hilal // Journal of Water Process Engineering. – 2017. – № 16. – Pp. 258–269.

102. Jingdong Zhang. A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment / Jingdong Zhang, Fang Zhang, Yuhong Luo, Hong Yang // *Process Biochemistry*. – 2006. – № 41. – Pp. 730–733.

103. Zhao Y.X. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts / Y.X. Zhao, B. Y. Gao, G.Z. Zhang, Q.B. Qi, Y. Wang, S. Phuntsho, J.H. Kim, H.K. Shon, Q.Y. Yue, Q. Li // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – № 130. – Pp. 19–727.

104. Šćiban Marina. Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn / Marina Šćiban, Mile Klašnja, Mirjana Antov, Biljana Škrbić // *Bioresource Technology*. – 2009. – № 24. – Pp. 6639–6643.

105. Jarvis Peter. Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants / Peter Jarvis, Emma Sharp, Marc Pidou, Roger Molinderd, Simon A.Parsons, Bruce Jefferson. // *Water Research*. – 2012. – № 46. – Pp. 4179–4187.

106. Chengzhi Hu. Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation / Chengzhi Hu, Qingxin Chen, Guixia Chen, Huijuan Liu, Jiuhui Qu // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – № 4. – Pp. 65–70.

107. Liu Xiaoxia. Preparation and coagulation efficiency of polyaluminium ferric silicate chloride composite coagulant from wastewater of high-purity graphite production / Xiaoxia Liu, Xiaoli Li, Jihong Zhao, Yigang Ren, Yanqin Yang. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2011. – № 7. – Pp. 1122–1128.

108. Gaoa B.Y. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment / B.Y. Gaoa, H.H. Hahn, E. Hoffman // *Water Research*. – 2002. – № 14. – Pp. 73–81.

109. Zhang Yanli. Coagulation performance and mechanism of polyaluminum ferric chloride (PAFC) coagulant synthesized using blast furnace dust / Yanli Zhang, Shanping Lia, Xiaoguan Wanga, Xiaoming Li // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – № 5. – Pp. 345–350.

110. Bao-Yu Gao, Color removal from simulated dye water and actual textile wastewater using a composite coagulant prepared by polyferric chloride and polydimethyldiallylammonium chloride / Bao-Yu Gao, Yan Wang, Qin-Yan Yue, Jin-Cheng We, Qian Li. // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – № 2. – Pp. 157–163.

111. Poulin Édith. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment / Édith Poulin, Jean-François Blais, Guy Mercier // *Hydrometallurgy*. – 2008. – № 1. – Pp. 16–25.

112. Shaobin Wang. Ovel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes / Shaobin Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé // *Chemosphere*. – 2008. – № 11. – Pp. 21–35.

113. Jia-Qian Jiang. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment / Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd // *Water Research*. – 2002. – № 6. – Pp. 1397–1408.

114. Chekليا L. Coagulation performance and flocc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl_4) and ferric chloride (FeCl_3) in algal turbid water / L. Chekليا, C. Eripret, S. H. Parkb, A. A. Tabatabaia, O. Vronskad, B. Tamburicd, J. H. Kime, H.K. Shon. // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – № 24. – Pp. 99–106.

115. Demırcia Şahinde. Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids / Şahinde Demırcia, Bakı Erdoğanb, Recep Özçımderc. // *Water Research*. – 1998. – № 11. – Pp. 3495 – 3499.

116. Özacarlı Mahmut. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles / Mahmut Özacarlı, Ayhan Şengil // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – № 24. – Pp. 85–96.

117. Chee Yang Teh. Optimization of agro-industrial wastewater treatment using unmodified rice starch as a natural coagulant / Chee Yang Teh, Ta Yeong Wu, Joon Ching Juan // *Industrial Crops and Products*. – 2014. – № 56. – Pp. 17–26.

118. Caihong Wu. Coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate using sodium alginate as coagulant aid for synthetic dyeing wastewater treatment / Caihong Wu, Yan Wang, Baoy Gao, Yanxi Zhao, Qinyan Yue // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – № 19. – Pp. 180–187.

119. Moussas P. A. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant — Polyferric silicate sulphate (PFSiS) / P. A. Moussas, A. I. Zouboulis // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – № 22. – Pp. 275–283.

120. Rao S.R., Acid mine drainage as a coagulant / S.R. Rao, R. Gehr, M. Riendeau, D. Lu, J.A. Finch // *Minerals Engineering*. – 1992. – № 9. – Pp. 11–20.

121. Kolarik L.O. Colour and turbidity removal with reusable magnetite particles — IV: Alkali activated magnetite — A new solid. Reusable coagulant-adsorbent / L.O. Kolarik // *Water Research*. – 1983. – № 2. – Pp. 141–147.

122. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.

123. Пат. 57–30842 Япония, МКИ С 08 F 20/56, С 08 F 2/10. Сухой полиакриламид / Осима Ивао, Тиба Сэйити, Арияма Кендзо, Одзаки Масахидэ Нитто кагаку к. к. – № 48–76606; заявл. 09.07.73; опубл. 01.07.82; НКИ 210/728.

124. Пат. 54–37638 Япония, МКИ С 08 F 20/56. Способ получения полиакриламида / Курата Ацудзо, Окано Такэнси, Тамура Акио, Мурата Ёсиси, Ямада Норикадзу; Мицубиси касэй коге к. к. – № 49–94042; заявл. 16.08.74; опубл. 16.11.79; НКИ 210/728.

125. Пат. 105454 ПНР, МКИ С 08 F 20/06. Sposob wytwarzania poliakrylanu sodu i jego kopolimerow / J. Beres, M. Zawadzki, J. Olkowska, J. Miszka, M. Luczak, G. Chmura; Instytut Cilzkiej Syntezy Organiczney «BLACHOWHIA». – № 185179; заявл. 01.12.75; опубл. 15.12.79; НКИ 210/728.

126. Пат. 54–10551 Япония, МКИ В 01 D 21/01. Флокулирующие агенты / Хамада Кэндзо, Утияма Хироси; И Си кагаку коге к. к., Мицубиси касэй коге к. к. – № 46–92652; заявл. 18.11.71; опубл. 08.05.79; НКИ 210/728.

127. Заявка 3135279 ФРГ, МКИ С 02 F 1/56, С 02 F 11/14. Verwendung von wasserlöslichen Dialkylaminoneopentyl-(meth)acrylaten enthaltenden Polymerisation als Flockungsmittel / H. Burkert, J. Hartmann, D. Jung, W. Heide, H. Spoor; BASF AG. – № Р 31352790; заявлено 05.09.81; опубл. 24.03.83.

128. Пат. 4217215 США, МКИ В 01 D 21/01, С 02 В 1/20. Process for flocculation using crosslinked polysulfonium compound / Panzer Hans P., Coscia Anthony T., Robustelli Albert G; American Cyanamid Co. – № 4641; заявл. 19.01.79; Опубл. 12.08.80; НКИ 210/54.

129. Заявка 56–30958 Япония, МКИ С 07 С 143/10, С 07 С 139/14. Получение сложных сульфоэтиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот / Накаи Йосио, Янагигасэ Акира; Мицубиси рэйен к. к. – № 54–107456; заявл. 22.08.79; опубл. 28.03.81.

130. Нигматов И.Н. Натриевая соль N-сульфамидофенилмалеинамида как реагент для очистки воды / И.Н. Нигматов, С.Н. Алимов, Т.А. Абдуллаев, С.М. Мошаринов // Тезисы докладов 3 Всесоюзного совещания по химическим реактивам «Состояние и перспективы развития ассортимента хим. реактивов для важных отраслей нар. хозяйства». – Т. 3. – Ашхабад, 1989. – С. 57.

131. Wenming He. Sulfomethylated kraft lignin as a flocculant for cationic dye / Wenming He, Yiqian Zhang, Pedram Fatehi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – № 20. – Pp. 19–27.

132. Заявка 2857432 ФРГ, МКИ С 08 F 20/60. Polymerisate von quartaren enthaltenden Acrylyl-bzw Methacrylylharnstoffen und ihre Verwendung als Flockungs-, Sedimentations-, Entwässerungs- und Retentionshilfsmittel / E. Kuster, K. Dahmen, E. Barthele; Chemische Fabrik Sockhausen. – № 4438378.5; заявлено 27.12.78; опубл. 03.07.80.

133. Абрамова Л. И. Получение катионных флокулянтов на основе сополимеров акриламида / Л. И. Абрамова, Р. А. Наволокина, Е. Н. Зильберман, С. М. Данов // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, - № 9. – С. 1572–1574.

134. Ермилов Ф. В. Новые катионные флокулянты на основе сополимеров диметиламиноэтилметакрилатадиметилсульфата / Ф. В. Ермилов, В. Г. Шибанов

лович, А. Ф. Николаев // Тезисы докладов всесоюзной конференции «Экологические производства и применение пластмасс и изделий из них». – Ленинград, 1989. – С. 40–41.

135. Пат. 4514551 США, МКИ С 08 F 2/38. Process for the preparation of cationic polymers / Furuno Akihisa, Inukai Kenichi, Ogawa Jasuo; Mitsubischi Rayon Co., Ltd, Liafloc Co., Ltd. – № 572753; заявл. 23.01.84; опубл. 30.04.85; НКИ 526/233.

136. Казанцев О. А. Синтез полимерного флокулянта на основе акриламида, формальдегида и диэтиламина / О. А. Казанцев, К. В. Ширмин, С. А. Казаков, А. В. Иголкин, Н. А. Кузнецова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. - № 2. – С. 59–61.

137. Quancai Wu Синтез и применение катионных флокулянтов при обратной эмульсионной полимеризации / Quancai Wu // Shiyou huagong gaodeng xue xiao xuebao = I. Petrochem. Univ. – 1997. – Т. 10, № 3. – С. 27–29.

138. Hiroyuki Kono. Cationic flocculants derived from native cellulose: Preparation, biodegradability, and removal of dyes in aqueous solution / Hiroyuki Kono // Resource-Efficient Technologies. – 2017. – № 1. – P. 55–63.

139. Пат. 1180827 Канада, МКИ С 02 F 1/56. Polymeric flocculants / Guillet James E, Heskins Michael, Murray D. Gary. – № 399215; заявл. 23.03.82; опубл. 08.01.85; НКИ 526/233.

140. Заявка 2770527 Франция, МПК⁶ С 08 F 220/56, С 08 F 2/16. Dispersions aqueuses salines de polymeres hydrosolubles contentant un dispersant amphiphile a base de polymere cationique ayant des motifs hydrophobes / Tembon Nzudie Denis, Collete Christian; Elf Atochem S. A. – № 9713860; заявл. 04.11.97; опубл. 07.05.99.

141. Заявка 459883 Япония, МКИ⁵ С 09 К 3/00, В 01 D 21/01. Водорастворимый загуститель-флокулянт / Адати Масацусу, Сатоби Минэо; Дайити коге сэйяку к. к. – № 2–174197; заявл. 29.06.90; опубл. 26.02.92.

142. Пат. 5938937 США, МПК⁶ С 02 F 1/56. Hydrophilic dispersion polymers for treating wastewater / Sparanay I. W., Hurloc I. R.; Nalco Chemical Co. – № 08/515770; заявл. 16.08.95; опубл. 17.08.00; НКИ 210/728.

143. Заявка 2812644 Франция, МПК⁷ С 08 F 220/56. Nouveaux (co)polymeres hydrosolubles a groupes aminoquaternaires, leur fabrication et leur utilisation / Tembon Nzudie Denis, Logrand Yvon. – № 0010388; заявл. 07.08.00; опубл. 08.02.02.

144. Пат. 2079443 Россия, МКИ⁶ С 02 F 1/56. Способ получения катионоактивного флокулянта / Полуектов П. Т., Филь В. Г., Матвеева Н. А., Черняков Л. В., Кривошея Е. И., Молодыка А. В., Воробьев Е. В., Назаров А. Ф. Воронежский филиал Гос. предприятия «НИИ синтетич. каучука им. акад. С. В. Лебедева». – № 95107111/25; заявл. 16.05.95; опубл. 20.05.97; НКИ 210/734.

145. Заявка 93006691 Россия, МПК⁶ С 08 F 126/06, 226/06. Способ получения комплексного катионного флокулянта / А.В. Попов, В.А. Малий, П.П. Гнатюк, В.С. Врублевский, В.М. Шуверов, В.Е. Завьялов Гос. малое научно-произ. Предприятие «Флокатор». – № 93006691/04; заявл. 24.02.93; опубл. 20.02.98.

146. Пат. 5700893 США, МПК⁶ С 08 F 20/54. Water-soluble cationic copolymers and their use as flocculants and drainage aids / Kuo Lawrence Lu, Leung Roger Yiming; Betz Dearborn Inc/ – № 423473; заявл. 18.04.95; опубл. 23.12.97; НПК 526/307.1.

147. Заявка 2791688 Франция, МПК⁷ С 08 F 26/02. Nouveaux procedes de synthese d'agents flocculants et coagulants de type polyvinilamine pVA, nouveaux agents obtents et leurs utilisations et papiers ameliores ain si obtenus / Hund Rene, Jehn Rendu Christian. – № 9903928; заявл. 29.03.99; опубл. 06.10.00.

148. Пат. 4647379 США, МКИ В 01 D 21/01, С 02 F 1/56. Nitrogencontaining water-soluble polymer flocculants / Delcour Kees; The Pow Chemical Co. – № 797571; заявл. 13.11.85; опубл. 03.03.87; НКИ 210/736.

149. Заявка 19621697 Германия, МПК⁶ С 08 G 73/02, С 08 G 65/32. Verfahren zur Herstellung von Polyaminoethern / R. Bayer, W. Koch, K.

Szablikowski; Wolf walsrode AG. – № 19621697.4; заявл. 30.05.96; опубл. 04.12.97.

150. Пат. 4390659 США, МКИ С 08 L 61/32. Method for the preparation of guanternary carboxamide polymers / Stanley F.W., Fairchok W.J. The Dow Chemical Co. – № 158095; заявл. 10.06.80; опубл. 28.06.83; НКИ 524/555.

151. Заявка 96100100 Россия, МПК⁶ С 08 F 8/32. Модифицированный этилендиаминном полиакриламид / С.В. Хитрин. – № 96100100/04; заявл. 03.01.96; опубл. 27.03.98.

152. Заявка 61–285202 Япония, МКИ С 08 F 8/48. Получение винилимидазолинового или винилпиримидинового полимера / Хасимото Масанори, Сато Сигэру; Курита Коге к. к. – № 60–127651; заявл. 12.06.85; опубл. 16.12.86.

153. Заявка 57–162610 Япония, МКИ В 01 D 21/01, В 01 J 2/28. Получение растворимого коагулянта / Окаяма Йосиаки, Кавамори Йосихиро, Анраку Кадзуюки; Дайити коге сэйяку к. к. – № 56–48164; заявл. 30.03.81; опубл. 06.10.82.

154. Заявка 56–5839 Япония, МКИ С 08 К 3/00, С 08 К 5/00. Композиция, содержащая водорастворимый порошкообразный полимер / Хасимото Мацуо; Ниппон каяку к. к. – № 54–81267; заявл. 29.06.79; опубл. 21.01.81.

155. Manafi M. R. Synthesis of nanocomposites from polyacrylamide and graphene oxide: Application as flocculants for water purification / M. R. Manafi, P. Manafi, Shilpi Agarwal, Arvind Kumar, Bhartic M. Asif, Vinod Kumar Gupta. // Shilpi Agarwal, Arvind Kumar. Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – № 15. – Pp. 505–510.

156. Ting Liu. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension / Ting Liu, Enyong Ding, Feng Xue.// International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – № 1. – Pp. 1107–1112.

157. Tassinari B. Submicron capsules extracted from rapeseed as novel flocculant agents for the treatment of turbid water / B. Tassinari S. Doherty, I.W. Marison // Water Research. – 2003. – № 15. – Pp. 57–65.

158. Rahul Rahul. Carboxymethyl inulin: A novel flocculant for wastewater treatment / Rahul Rahul, Usha Jha, Gautam Sen, Sumit Mishra. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2014. – № 2. – Pp. 1–7.

159. Prakash Ram. Amphoteric amylopectin: A novel polymeric flocculant / Ram Prakash, Singha Sagar, Palb Vija, Kumar Rana, Soumitra Ghorai. // Carbohydrate Polymers. – 2013. – № 2. – Pp. 294–299.

160. Yu Yang. Applying hybrid coagulants and polyacrylamide flocculants in the treatment of high-phosphorus hematite flotation wastewater (HHFW): Optimization through response surface methodology / Yu Yang, Ye Li, Yi-min Zhang, Da-we Lianga. // Separation and Purification Technology. – 2010. – № 1. – Pp. 72–78.

161. Mohammad Nourani. Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: Optimization through response surface methodology (RSM) / Mohammad Javan, Majid Baghdadi, Mohammad Javan, Gholamreza Nabi Bidhendi. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – № 2. – Pp. 1996–2003.

162. Tanbir Nasim. Introducing different poly (vinyl alcohol)s as new flocculant for kaolinated waste water / Tanbir Nasim, Abhijit Bandyopadhyay // Separation and Purification Technology. – 2012. – № 22. – Pp. 87–94.

163. Sagar Pala. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted dextrin (Dxt-g-PAM): Development and application of a novel polymeric flocculant / Sagar Pala, T. Nasim, A. Patra, S. Ghosh, A.B. Panda // International Journal of Biological Macromolecules. – 2010. – № 1. – P. 623–621.

164. Razali M.A.A. Polymeric flocculant based on cassava starch grafted polydiallyldimethylammonium chloride: Flocculation behavior and mechanism / M. A. A. Razali, A. Ariffin // Applied Surface Science. – 2015. – № 1. – Pp. 89–94.

165. Dongsheng Wang. Modified Inorganic Polymer Flocculant-PFSi: Its Preparation, Characterization and Coagulation Behavior / Dongsheng Wang, Hongxiao Tang // Water Research. – 2001. – № 14. – P. 3418–3428.

166. Шаблій Т. О. Розробка катіонних флокулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №4/6(58). – С. 48 – 52.

167. Чернобережский А. Ю. Токсикологическая оценка флокулянта ВПК–402 для очистки сточных вод / А. Ю. Чернобережский, Л. К. Коровин, А. М. Бейм / Бумажная промышленность. – 1990. – № 9. – С. 14.

168. Лапотышкина Н.П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей / Н.П. Лапотышкина, Р.П. Сазонов – М.: Энергоиздат, 1982. – 201 с.

169. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод / Г.И. Николадзе. – М.: Высшая школа, 1987. – 479 с.

170. Абрамов Н.Н. Водоснабжение / Н.Н. Абрамов // Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1974. – 480 с.

171. Панченко В.В. Исследование процессов известково-натриевого умягчения природных вод / В.В. Панченко, Б.Н. Ходырев, Б.С. Федосеев // Энергетик. – 1992. – №11. – С. 23–26.

172. Амосова Э.Г. Разработка и внедрение усовершенствованного метода реагентного умягчения воды / Э.Г. Амосова, Р.И. Гутникова, А.Х. Берелович // Тез. докл. Всес. Науч.-техн. совещ. «Очистка природных и сточных вод» – М.: Химия, 1989. – С. 21.

173. Гнусин Н. П. Кинетика осаждения солей жесткости из природных вод / Н.П. Гнусин, С.А. Алексеева, И.Г. Лукианец // Химия и технология воды. – 1989. – №10. – С. 910–912.

174. Гутникова Р. И. Глубокое умягчение природных вод при пониженных температурах / Р. И. Гутникова, А. Х. Берелович, О. И. Кузнецова // Глубокая очистка воды. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 57–61.

175. Rop K. Helder ontharden met kalk in een reactor met vlakke bodem / K. Rop, M. Rutte // Tijdschr. watervoorz. en atralwaterbehandel – 1992. – № 12. – Р. 306–315.

176. Заявка 3532031 ФРГ, МКИ С 02 Р 5/02. Verfahren zum Reduzieren der Carbonatharte von wasser / Eppler D., Eppler A. - № P3532031; заявлено 09.09.85; опубл. 12.03.87.

177. Hein A. Un semplice metodo di decalcinazione esente da solfato e sali di ammonio / A. Hein, P. Herrera, E. Heidemann // Cuoio, Pelli, Mater. Conc. – 1989. – № 3. – Р. 201–207.

178. А. с. 1627524 СССР, МКИ⁵ С 02 F 5/06. Состав для умягчения воды в системе водоснабжения: / А. А. Каландия, И. А. Арабулин, Г. Ш. Васадзе и др., Грузинский политехн. институт – № 4410864/26; заявлено 04.03.88; зпубл. 15.02.91, Бюл. №16.

179. Фоминых А. М. Умягчение воды фильтрованием с утилизацией отходов котельных установок / А. М. Фоминых, Е. Л. Войтов, О. В. Быковский, В. А. Фоминых // Изв. вузов. Стр-во. – 1995. – №11. – С. 130–134.

180. А. с. 1455121 СССР, МКИ⁴ F 22 D 1/28, С 02 F 5/02. Способ умягчения воды с солями временной жесткости: / К. К. Вилнис, Всес. н.-и., проект.-конструкт. и технол. светотехн. – № 4091076/24–06; заявлено 18.07.86; опубл. 30.01.89, Бюл. №4.

181. Скворцов Л.С. Применение безбалластных реагентов при кондиционировании питьевой воды / Л.С. Скворцов, Г. М. Бейгельдруд // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1994. – № 2. – С. 19–20.

182. Хизриева И.Х. Умягчение и обезжелезивание природных вод кремне-золями / И.Х. Хизриева, З.М. Алиев, Ш.Г. Аммаева // Электрохимия и экология: Всерос. конф.: материалы конф. – Новочеркасск. – 2008. – С. 98.

183. Долгополов П. И. Особенности реагентного умягчения подземных вод и концентрата обратноосмотических установок в вихревых реакторах / П.И. Долгополов, Э.Г. Амосова, С.П. Журавлев // ВСТ: Водоснабж. и сан. техн. – 2008. – № 2. – С. 32–37, 40.

184. Shariff Riyaz. Lime softening clarifier modeling with artificial neural networks / Shariff Riyaz, Cudrak Audrey, Stanley Stephen // Environ. Engineer and Set. – 2004. – № 3. – Pp. 69–80.

185. Пат. 152760 ПНР, МКИ⁵ С 02 F 1/52. Sposob uzdatniania i zmiekczenia wod powierzchniowych / Kosminski Ztnon, Skwarek Tadensz, Borowski Ryszard, Zaklady Celulozowo-Papiernicze. – № 265066; заявлено 07.04.87; опубл. 28.06.91; НКИ 210/711.

186. А. с. 1401021 СССР, МКИ⁴ С 02 F 5/14, 1/56. Способ умягчения природных вод / Э.Г. Амосова, Р.И. Гутникова, А.Х. Берелович и др., Ташк. фил. ВНИИ водоснабж., канализ., гидротехн. сооруж. и инж. гидрогеол. ПО Электрхимпром. – № 4110783/29–26; заявлено 22.08.86; опубл. 07.06.88, Бюл. №4.

187. Амосова Э. Г. Интенсификация осаждения взвеси при реагентном умягчении воды алунином и флокулянтами / Э.Г. Амосова, П.И. Долгополов, Э.Л. Глекель, В.И. Бондаренко // Осветление и стабилизация воды. – М.: Химия, 1988. – С. 75–81.

188. Установки умягчения и обессоливания воды / ВСТ: Водоснабжение и сан. техн. – Haustech. – 1994. – №7. – С. 19 – 20.

189. А. с. 1477693 СССР, МКИ⁴ С 02 F 5/08. Способ умягчения воды / В. В. Синицин, И. А. Каковский, И. В. Гофенберг и др., Н.-и. и проект. Ин-т обог. и мех. обраб. полез. ископаемых Уралмеханобр и н-и проект. Ин-т медн. Пром-ти Унипромедов. – № 4250925/23–25; заявлено 27.05.87; опубл. 07.05.89, Бюл. № 17.

190. TianYing. Процесс реагентной обработки воды в системе охлаждения / TianYing // Gongyes huichuli. – Ind. Water Treat. – 2003. – 23, № 8. – С. 17–19.

191. Заявка 1522339 ЕПВ, МПК⁷ В 01 D 61/16, С 02 F 1/44. Method and apparatus for removing at least one constituent from a solution / Verdoes Dirk, Van der Meer Johannes, Goetheer Earl LawrenceVincent, Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek TNO. – № 03078202.3; заявл. 10.10 2003; опубл 13 04 2005.

192. Семенова И.В. Обработка воды природным щелочным коагулянтом / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21–26 сент. 2003. г. Казань: тезисы докл. – Т. 3. – Казань., 2003. – С. 381.

193. Семенова И.В. Очистка воды от катионов кальция в присутствии соединений кремния / И.В. Семенова, С.В. Симонова, А.В. Хорошилов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. № 1. – С. 25 – 27.

194. Заявка 2846322 Франция, МПК7 С 02 F 5/02. Precede de detartrage rapide de circuits d'eau chaude sanitaire en milieu pH neutre / Jegou du Laz Olivier Water Treatment International Ltd. – № 0213443; заявл. 28.10.2002; опубл. 30.04.2004.

195. Заявка 2382343 Великобритания, МПК7 C02 F5/00 5/10. Watersoftening composition / Reckitt Benchiser N. V., Bosco Manuela, Casonati Roberto. – № 0128332.4; заявл. 27.11.2001; опубл. 28.05.2003; НПК C1C.

196. Пат. 2215695 России, МПК7C02 F 1/28. Способ очистки природных источников вод, содержащих катионы щелочноземельных щелочных металлов с большим ионным радиусом / Свиридов В. В., Свиридов А. В., Никифоров А. Ф. – № 2001108302/12; заявл. 28.03.2001; опубл. 10.11.2003.

197. Пат. 2241685 Россия, МПК⁷ C02 F 5/02. Способ умягчения подземных вод / Клявлин М. С, Талипов Р. А., Бобков О. В., Сапунов Г. С.; заявитель и патентообладатель Гос. образ, учрежд. высш. проф. образ. "Уфим. гос. нефт. те-н. ун-т". – № 2003116545/15; заявл. 03.06.2003; опубл. 10.12.2004.

198. Verhinderung und Auflosung von Kalkablagerungen in Wasserkreislaufen // Galvanotechnik.– 2003.– 94.– № 12.– P. 3111.

199. Пат. 5152904 США, МКИ⁵С 02 F 1/52. Water softening process / Kedem Ora, Ben Dror Jonothan; Yeda research and development Co. Ltd, Sor–van radiation Ltd. – № 642207; заявлено 16.01.91; опубл. 06.10.92; НКИ 210/711.

200. Dirken P. J. Innoedvan eutmaterial op waterontharding in korrelreactoren, cen kristallografische benadering van kiemvorming tn kristallisatie / P.J. Dirken, E.T. Baars, A. Graveland, C.F. Wocusdregt // Tijdschr. watervoorz. en afvalwater be handel. – 1995. – № 16. – Pp. 497–502.

201. А. с. 225676 ЧССР, МКИ С 23 F 15/00. .Zpusob zamezeni vzniku inkrustaci / Z. Blechta, O. Sohnel, M. Nemecek, V. Kubista – № 4425689/26; заявлено 12.06.83; опубл. 01.07.85, Бюл. № 11.

202. А. с. 1175878 СССР, МКИ С 02 F 5/00. Способ удаления сульфата кальция из воды / Ю.Ф. Будека – № 5721439/29; заявлено 8.05.84; опубл. 30.08.85, Бюл. № 32.

203. Lasar B. The carbonate system in hypersaline solutions: alkalinity and CaCO_3 solubility of evaporated / B. Lasar, A. Starinsky, A. Katz et al. // Limnol. and Oceanogr. – 1983. – №5. – P. 978 – 986.

204. Van Dijn J. C. Water treatment without waste material – fundamentals and state of the art of pellet softening / J.C. Van Dijn, D.A. Wilms // Aqua. – 1991. – № 5. – Pp. 263–280.

205. Заявка 3807876 ФРГ, МКИ⁴ С 02 F 1/36, С 02 F 1/34. Vorrichtung zur Entkalkung von wasser durch Turbulenzerzeugung / Jakobsen N., Moelboek J., Stenderup O., Straede B., Kyster E. – № P3807876.7; заявлено 10.03.88; опубл. 21.09.89.

206. Заявка 580128181 Япония, МКИ С 02 F 1/12. Испарение морской воды в испарителях мгновенного вскипания для получения пресной воды / Фунабаси Сеити, Ямамото Мосахико, Танака Мацур и др. – № P5679821.5; заявлено 16.02.82; опубл. 30.07.83.

207. Заявка 102007022608 Германия, МПК⁸ C02 F 1/24 (2006.01). Verfahren zur Enthärtung einer Flüssigkeit oder Dispersion / Meri Entsorgungstechnik für die Paperind. GmdH, Menke Lucas, Thoubounis George. – № 102007022608.1; Заявл. 15.05.2007; Опубл. 27.03.2008.

208. Заявка 1321433 ЕПВ, МПК⁷ C02 F 1/42, В 01 J 49/00. Water softener / Fontana Giuseppe, Stocchiero Franco A. T. I APPLICAZIONI TECNOLOGIE AD INIEZIONE S. P. A. – № 02028556.5; Заявл. 20 12.2002; Опубл. 25.06.2003.

209. Пат. 70457 Украина, МПК⁷ C02 F 1/52, В 01 D 21/00. Способ и устройство для умягчения воды. Освітлювач для пом'якшення води / Косцов Є. М., Чапля М. О., Муха В. І., Музикіна З. С., Гуданець В. І., Скобелкін Г. І., Єрак В. М., Васильєв І. М. Закр. акціонер. товариство "Енергосталь" – № 2003098687; заявл. 24.09.2003; опубл. 15.10.2004.

210. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии / Милованов Л.В. – М: Металлургия, 1971. – 384 с.
211. Кубасов В.Л. Схема очистки воды от ионов сульфатов / В.Л. Кубасов, В.Б. Чинкин // Цветная металлургия. – 2010. – № 3. – С. 26–27.
212. Сальникова Е.О. Очистка сточных вод от сульфата кальция методом химического осаждения / Е.О. Сальникова, О.Г. Передерий, В.В. Пушкарев // ЖПХ. – 1979, Т. 52. – № 6. – С. 1266–1270.
213. Сальникова Е. О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е.О. Сальникова, О.Г. Передерий, В.В. Пушкарев // Цветные металлы. – 1979. – № 9. – С. 41–43.
214. Лебедев В. Н. Десульфатация стоков химической очистки бадделеитового концентрата Ковдорского ГОКА / В.Н. Лебедев, Э.П. Локшин, И.С. Бармин // Обогащение руд. – 2007. – № 3. – С. 42 – 44.
215. Qinghua Zhang. Numerical simulation of barium sulfate precipitation process in a continuous stirred tank with multiple-time-scale turbulent mixer model. / Zhang Qinghua, Mao Zai-Sha, Yang Chao, Zhao Chengjun // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2009. – Т. 48, № 1. – С. 424–429.
216. Тюрикова А.А. Физико-химическое обоснование процессов очистки водных растворов от сульфат-ионов / А.А. Тюрикова, В.В. Шмелева, С.В. Смирнов, Г.В. Киселева // Экология и научно-технический прогресс: Материалы 3 Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Пермь, 2005, Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. – 2005. – С. 96–97.
217. Пат. 2334678 Россия, МПК С 01 D 3/16 (2006.01), С 01 F 11/46 (2006.01). Способ очистки водных растворов хлоридов металлов от сульфат-ионов: ОАО Каустик / Гордон Е.П., Митрохин А.М., Поддубный И.Г., Сергеев С.А., Фомина В.Н., Левченко Н.И. – № 2006131785/15; заявл. 04.09.2006; опубл. 27.09.2008.

218. Сальникова Е.О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е.О. Сальникова, О.Т. Передерий // Цветные металлы. – 1983. – № 12. – С. 22–24.

219. Пат. 2322398 Россия, МПК С 02 F 1/66 (2006.01), С 02 F 1/58 (2006.01). Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов: ОАО Межотрасл. н.-и. и проект-технол. ин-т экол. топлив-энергетич. комплекса / Ким М. П., Молодчик Г. Л., Агапов А.Е., Азимов Б. В., Навитый А. М. – № 2006134812/15; заявл. 02.10.2006; опубл. 20.04.2008.

220. Зеленюк А.С. Очистка шахтных вод от сульфат-ионов с помощью извести и алюминиевого коагулянта / А.С. Зеленюк, Ю.В. Носачева // Збірка тез XIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 19–23 травня 2010р.) / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 2010. – С. 157–159.

221. Буцева Л.Н. Очистка сточных вод от сульфатов известкованием и коагуляцией с применением оксихлорида алюминия / Л.Н. Буцева, Л.В. Потапова // Очистка природных и сточных вод: Сборник научных трудов / М.: ГНЦ «НИИ-ВОДГЕО», 2009. – С. 49–51.

222. Липченко М.А. Очистка шахтных вод от сульфатсодержащих соединений / М. А. Липченко, Ю. А. Ефимова, Г. Н. Земченко // Сборник конкурсных работ Всероссийского смотра-конкурса научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика–2006». г. Новочеркасск, 20–26 ноября 2006г. : Сборник конкурсных работ. - Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. – С. 316–318.

223. Jin-ye Li. Удаление сульфатов из сточных вод от производства L-глутамата натрия в процессе коагуляции/осаждения / Li Jin-ye, Zheng ping, Wu Dong-lei, Zhou Shang-xing, Ding Ge-sheng. Zhejiang daxue xuebao. Nongye yu shengming kexue ban // J. Zhejiang Univ. Agr. And Life Sci. – 2005. – Т. 31, № 6. – С. 760 – 764.

224. Беренгартен М.Г. Создание систем очистки шахтных (рудничных) вод. / М.Г. Беренгартен, Д.А. Баранов, Т.Э. Воробьева // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 13–17.

225. Серпокрылов Н.С. Применение оксихлоридов алюминия в очистке и доочистке сточных вод / Н.С. Серпокрылов, Е.В. Вильсон, М.Н. Царева, В.Н. Горин, П. А. Коропец, М. Н. Рудик, А. Ф. Садовников // ВСТ: Водоснабжение и санитарная техника – 2003. – № 2. – С. 32–35.

226. Пилипенко А.Т. Методы предотвращения накипиобразования при опреснении соленых вод / А.Т. Пилипенко, И.Г. Вахнин, В.И. Максин, З.А. Самченко // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13. – № 11. – С. 996–1013.

227. Гнусин Н.П. Соосаждение кальция и магния при щелочном умягчении пресных вод / Н.П. Гнусин, И.А. Тихонова, И.Г. Лукнаец // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 5. – С. 421–424.

228. Гомеля М.Д. Зниження корозійної агресивності води при її пом'якшенні / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, Т.С. Тищенко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 1999. – № 1. – С. 156–160.

229. Гомеля Н. Д. Влияние ионов кальция, магния и алюминия на коррозию стали в воде / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблій, О.В. Смола // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 2. – С. 18–21.

230. Пат. 43186 Україна, МПК С 02 F 5/00, С 02 F 1/54. Спосіб пом'якшення води з використанням алюмінату натрію / Згуровський М.З., Гомеля М.Д., Рисухін В.В., Ільченко М.Ю., Шаблій Т.О., Камаєв В.С., Черновол Г.Ю. – № 200901206; заявл. 16.02.2009; опубл. 10.08.2009, Бюл. № 15.

231. Шаблій Т.О. Розроблення нових реагентів для глибокого пом'якшення води високої жорсткості для теплообмінних водоциркуляційних систем / Т. О. Шаблій, О. В. Голтвяницька, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2009. – № 2. – С. 44–48.

232. Макаренко И.Н. Применение гидроксоалюмината натрия при кондиционировании воды для систем охлаждения в промышленности и энергетике /

И.Н. Макаренко, Т.А. Шаблій, Т.В. Крысенко // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 5. – С. 542–551.

233. Шаблій Т. О. Ресурсозберігаючі технології водокористування в енергетиці і промисловості / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2009. – № 3(7). – С. 17–22.

234. Гомеля Н.Д. Глубокое умягчение воды гидроксоалюминатом натрия для замкнутых систем водопользования / Н.Д. Гомеля, Е.Н. Панов, Т.А. Шаблій // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 15–19.

235. Shabliy T. Resources saving water technologies in power engineering industry / T. Shabliy, A. Ruban // International youth forum “Water, Climate and Human Health”. Минск: Белорусский государственный университет. – 2009. – С. 54–55.

236. Гомеля М.Д. Оцінка ефективності реагентів при пом'якшенні води / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, О.В. Голтвяницька // I Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: збірник матеріалів. Львів: Львівська політехніка, 2009. – С. 58–59.

237. Шаблій Т.А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления / Т.А. Шаблій, И.Н. Макаренко, Е.В. Голтвяницкая // Энерготехнологии и ресурсосбережение, – 2010. – № 1. – С. 53–58.

238. Гомеля М.Д. Оцінка ефективності реагентів під час пом'якшення води / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, О.В. Голтвяницька // Львівська політехніка. – 2010. – С. 270–273.

239. Голтвяницька О.В. Підвищення ефективності реагентного пом'якшення води за допомогою алюміній містких коагулянтів / О. В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 4 (103). – С. 12–15.

240. Гомеля М.Д. Пом'якшення води відпрацьованими лужними розчинами травлення алюмінію / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, Ю.В. Находько // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 4. – С. 43–46.

241. Пат. 62071 Україна, МПК С 02 F 5/02, С 02 F 5/14, С 02 F 1/56. Спосіб пом'якшення води / Шаблій Т.О., Голтвяницька О.В., Гомеля М.Д. – № 201100900; заявл. 27.01.2011; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15.

242. Пат. 62068 Україна, МПК С 02 F 5/02, С 02 F 5/14, С 02 F 1/56. Спосіб пом'якшення води / Шаблій Т.О., Гомеля М.Д., Голтвяницька О.В., Довголап М.Д. – № 201100897; заявл. 27.01.2011; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15.

243. Шаблій Т.О. Реагентне пом'якшення води з використанням алюміній містких коагулянтів / Т.О. Шаблій, О.В. Голтвяницька, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2011. – № 2(4). – С. 36–41.

244. Голтвяницька О.В. Підвищення ефективності реагентного пом'якшення води з допомогою алюмініймістких коагулянтів / О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Збірник наукових статей III Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю. Вінниця: ВНТУ. – 2011. – С. 60–63.

245. Голтвяницкая Е.В. Влияние алюминийсодержащих коагулянтов на эффективность реагентного умягчения высокоминерализованных вод Донбасса / Е.В. Голтвяницкая, Т.А. Шаблій, Н.Д. Гомеля // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2011. – № 23. – С. 17–20.

246. Пат. 68470 Україна, МПК С 02 F 5/02, С 02 F 5/14, С 02 F 1/56. Спосіб пом'якшення шахтних вод / Шаблій Т.О., Резніков С.Ю., Узбек Р.В., Кулікова А.Г., Голтвяницька О.В., Гомеля М.Д. – № 201110980; заявл. 13.09.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.

247. Мамченко А.В. Обессоливание воды ионитами / А.В. Мамченко, Т.И. Якимова, В.Г. Кривдик, М.С. Новоженюк, А.Г. Еременко // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 11. – С. 990–1011.

248. Пат. 5449462 США, МПК⁶ C 02 F 1/62. Phosphonic acid based exchange resins / Horenitz E.P., Alexandratos S.D., Gatrone R.C., Chiarizia R.; Arch Development Corp., University of Tennessee Research Corp. – № 184609; заявл. 21.01.94; опубли. 12.09.95.

249. Ben Bnina E. Synthèse de resins échangeuses de cations fabriquées à partir de déchets plastiques / Ben Bnina E., Dridi-Dhaouadi S., M'Henni F. // Déchets: sci. et techn. 2003, № 31. – P. 25–28.

250. Пат. 5472616 США, МПК⁶ B 01 J 41/08. Modified anion exchange process / Szmanda Charles R., Carey Richard J.; Shipley Co.–№143489; заявл. 27.10.93; опубли. 05.12.95.

251. Пат. 6060526 США, МПК⁷ B 01 J 43/00. Mixed bed ion exchange resin system and methods of preparation / Rohm and Haas Co., Tasaki Shintaro. – № 09/226824; заявл. 07.01.99; опубли. 09.05.00.

252. Suryanarayan Sriram. Gel-filled hollow fiber membranes for water softening / Suryanarayan Sriram, Mica Alicja M., Ronald F.J Childs. // Membr. Sci. – 2006. – 281. – № 1–2. – С. 397–409.

253. Пат. 6572776 США, МПК⁷ C02 F 1/42. Method of static water softening using zeolites of novel morphology / Kuznicki Steven M., Bell Valerie A., Langner Tadeusz W., Curran Jacqueline S Engelhard Corp. – № 09/737063; заявл. 14.12.2000; опубли. 03.06.2003; НПК 210/670.

254. Гейвандов И. Технология глубокого умягчения морской воды / И. Гейвандов, А. Воронин, Н. Стоянов // Вода Mag. – 2008. – № 2. – С. 44 – 45.

255. Гнусин Н.П. Умягчение воды ионообменным волокном ВИОН КН-1 / Н.П. Гнусин, И.А. Тихонова, Н.В. Витульская // Кубан. ун-т. – Краснодар, 1988. – С. 16.

256. Огненном Е.Г. Изучение свойств ионообменного волокна ВИОН / Е.Г. Огненном, К.В. Зарецкал, В.К. Горчаковский, Г.И. Орлов // Непрерывное экологическое образование и экологические проблемы Красноярского края : 7 регион. науч.-метод. конф., 23 апр. 2002 г.: тезисы докл. – Красноярск: Сиб ГТУ – 2002. – С. 65–66.

257. Солдатов В.С. Сравнительные исследования процесса умягчения воды гранульными и волокнистыми ионитами / В.С. Солдатов, А.А.Шункевич, В.В. Марцинкевич // Журнал прикл. химии. – 2001. – 74, № 9. – С. 1477–1480.

258. Кремлев Д.В. Определение динамических характеристик процесса натрий-катионитового умягчения высокоминерализованных вод при стационарном режиме: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук : спец. 02.00.04 «Физическая химия» / Д.В. Кремлев. – Ставрополь, 2004. – 24 с.

259. Саевич С.Г. Жесткость воды, методы и материалы для ее ликвидации / С.Г. Саевич // Вода. – 2002. – № 7–8. – С. 9.

260. Саевич С.Г. Жесткость воды, методы и материалы для ликвидации / С.Г. Саевич // Вода. – 2003. – № 5. – С. 2.

261. Гомеля И.Н. Оценка эффективности катионитов КУ–2–8 и AqualiteK-100FC при умягчении воды в присутствии ионов железа / И.Н. Гомеля, Ю.А. Омельчук, В.М. Радовенчик // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 62 – 65.

262. Чохонелидзе А.Н. Оптимизация режима регенерации катионита при обессоливании воды / А.Н. Чохонелидзе, В.И. Луцик, В.И. Григорьев, И.В. Бобров // 15 Меж-ая науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях», г. Тамбов, 4–6 июня 2002 г. : Сб. тр. ММТТ–15 –. Т. 6., Секц. 11. – Тамбов: Изд-во ТГТУ. – 2002. – С. 10.

263. Суслина Т.Г. Применение серной кислоты для регенерации катионита КУ-2, отработавшего по иону кальция при очистке лимонного раствора / Т. Г. Суслина, В. Г. Шмарова, В. Б. Войтович // Теория и практика сорбционных процессов, Изд-во ВГУ. – 1971. – Вып. 6. – С. 126–131.

264. Гребенюк В.Д. Обессоливание воды ионитами / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо. – М.: Химия, 1980. – 256 с.

265. Бихлер Е.М. Исследование с помощью ЭВМ процесса Накатионирования на второй ступени / Е.М. Бихлер, А.А. Мазо // Проблемы контроля загрязнения природной среды и методы очистки промышленных выбросов: Тезисы докладов. – Куйбышев, 1988. – С. 121–125.

266. Водоподготовка: Процессы и аппараты / Под ред. Мартыновой О.И. – М.: Атомиздат, 1977. – 352 с.

267. Кошель Н.Д. Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке, влияние параметров рабочего режима / Н.Д. Кошель, Е.А. Магдыч, А.М. Акимов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 232–235, 274, 280.

268. Сотскова Т.З. Получение высокочистой воды с применением электрохимической регенерации ионообменных смол в электродиализаторах с анодами / Т.З. Сотскова, Г.А. Каминовский, В.Д. Гребенюк [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов, Изд-во ВГУ. – 1971. – Вып. 6. – С. 60–64.

269. Li Jian-hua. Регенерация ионообменных смол с применением щелочи / Li Jian-hua, Xu Chong-wu, Yang Wan-sheng, Hu Xue-wen, Zhang Bu-ming // Gongye yonashui yu feishui. Ind. Water and Wastewater. – 2003. – 34, № 4. – С. 20–21.

270. Тихонова І. Проблема використання іонообмінних матеріалів у цеху водопідготовки промислових підприємств / І. Тихонова, О. Мацієвська // Ринок інсталяцій. – 2004. – № 9. – С. 22–23.

271. Абзалов Р.Ф. Контроль ионов токсичных металлов в сточных водах ионообменной смолой КУ–2–8 / Р.Ф. Абзалов, Р.А. Юсупов, А.Г. Валиуллина, В.Ф. Сопин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 2. – С. 41–46.

272. Митченко Т.Е. Сравнительная оценка эффективности действия катионитов в установках умягчения воды малой и средней производительности / Т.Е. Митченко, П.В. Козлов, Н.В. Макарова, П.В. Стендер, И.С. Ермоленко, В.А. Резаненко // Вода и водоочис. технол. – 2005. – № 1. – С. 33–36.

273. Kunzmann Ch. Im Spannungsfeld zwischen Menge und Kosten / Kunzmann Ch., Teubner M., Ahrens A. // Brauindustrie. – 2007. – № 10 (92). – С. 38–42.

274. Мамченко А.В. Кислотно-основные свойства полиакриловых катионитов / А.В. Мамченко, Е.А. Валуйская // Химия и технол. воды. – 2000. – 22, № 1. – С. 10–24.

275. Мамченко А.В. Обмен $H^+ - Ca^{2+}$ на полиакриловом карбоксильном катионите / А.В. Мамченко, Г.В. Климова // Химия и технол. воды. – 2000. – 22, № 3. – С. 232–251.

276. Мамченко А.В. Равновесие обмена $H^+ - Na^+$ на полиакриловых катионитах / А.В. Мамченко, Г.В. Климова, Т.О. Могильном // Химия и технол. воды. – 2004. – 26, № 1. – С. 60–77.

277. Мамченко А.В. Влияние "отравления" сильноосновных анионитов на равновесие обмена $HCO_3^- - Cl^-$ / А. В. Мамченко, Т. И. Якимова, О. С. Мокрая // Химия и технол. воды. – 2001. – 23, № 1. – С. 35–49.

278. Пат. 62072 Україна, МПК С 02 F 5/00. Спосіб стабілізації води щодо солевідкладень іонобмінним методом / Рисухін В.В., Шаблій Т.О., Гомеля М.Д., Камаєв В.С. – № 201100901; заявл. 27.01.2011; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15.

279. Пат. 62070 Україна, МПК С 02 F 5/08. Спосіб стабілізації води щодо осадковідкладень в баромембранних процесах очищення води / Гомеля М.Д., Рисухін В.В., Шаблій Т.О., Шацький Д.О., Камаєв В.С., Голтвяницька О.В. – № 201100899; заявл. 27.01.2011; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15.

280. Беличенко Ю.П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. М.: Химия, 1990. – 208 с.

281. Бобкова Л.А. Динамика сорбции ионов меди (II) и кобальта (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10 / Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова, В.В. Козик // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – 324(3). – С. 74–80.

282. Никитина А.И. Изучение селективных свойств нового азотсодержащего анионита по отношению к ионам меди (II) и кобальта (II) / А.И. Никитина, Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, К.Х. Хакимболатова // ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ. – 2016. – 4(183). – С.135–139.

283. Мамонтова Ю.Е. Термодинамические характеристики ионного обмена аминокислот на катионитах / Ю.Е. Мамонтова, Т.К. Стекольников, Ю.А. Стекольников // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – 19(4). – С.826–831.

284. Хрящевський В.М. Іонообмінник для токсичних важких металів – сферично гранульований титан фосфат / В.М. Хрящевський, Г.Т. Бубенщикова // Вісник Хмельницького національного університету. – 2013. – № 6. – С. 83–89.

285. Кузменко А.Н. Совершенствование технологий обессоливание воды / А.Н. Кузменко, С.П. Высоцкий // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2016. – 4(120). – С. 97–100.

286. Любавина Е.А. Использование слабокислотного катионита для кондиционирования воді / Е.А. Любавина, В.Г. Михайленко, В.С. Парыкин // Труды Одесского политехнического университета. – 2007. – № 1. – С. 239–241.

287. Мазо А.А. О регенерации некоторых отечественных ионитов / А.А. Мазо, Н.С. Анпилова, М.В. Пархоневич и др. // Теория и практика сорбционных процессов, Изд-во ВГУ. – 1971. – Вып. 6. – С. 106–109.

288. Бихлер Е.М. Исследование с помощью ЭВМ процесса Накатионирования на второй ступени / Е.М. Бихлер, А.А. Мазо // Проблемы контроля загрязнения природной среды и методы очистки промисловених выбросов: Тезисы докладов. – Куйбышев, 1988. – С. 121–125.

289. Водоподготовка: Процессы и аппараты / Под ред. Мартыновой О.И. – М.: Атомиздат, 1977. – 352 с.

290. Кошель Н.Д. Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке, влияние параметров рабочего режима / Н.Д. Кошель, Е.А. Магдыч, А.М. Акимов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 232–235, 274, 280.

291. Сотскова Т.З. Получение высокочистой воды с применением электрохимической регенерации ионообменных смол в электродиализаторах с анодами / Т.З. Сотскова, Г.А. Каминовский, В.Д. Гребенюк [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов, Изд-во ВГУ. – 1971. – Вып. 6. – С. 60–64.

292. Амосова Э.Г. Применение карбоксильных катионитов и органопоглощающих анионитов в технологиях подготовки воды в котельных / Э.Г. Амосова, П.И. Долгополов // Энергосбережение и водоподгот. – 2003. – № 1. – С. 25–28.

293. Резник Я.Є Натрий-катионирование в водоподготовке для паровых котлов / Я.Є. Резник // Аква-Терм. – 2003. – № 6. – С. 40–41, 43.

294. Голтвяницька О.В. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води / О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, С.С. Ставська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1/6(55). – С. 40–44.

295. Митченко Т.Е. Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т.Е. Митченко, Н.В. Макарова, Л.П. Федотова // Вода і водоочисні технології. – 2002. – № 2/3. – С. 61 – 65.

296. Cyplik Pawet. Removal of nitrates from drinking water by ion exchange/ Pawet Cyplik, Wtdzimierz Grajek // Proc. of the XV-th Int. Symp on Phys.-Chem. Methods of the Mixtures separation “ARC Separatoria 2000”, Borowno; Bydgoszcz, June 14–17, 2000. – Bydgoszcz. – 2000. – Pp. 173–174.

297. Ceica A. Removal of nitrates from water in presence of competitors anions using Purolite resins /A. Ceica, L. Bulgariu, L. Lazar, I. Creiescu, I. Balasanian // Bul. Inst. Polit. Iași. – 2010. – t. LVI (LX), №. 4. – Pp. 119–131.

298. Primo Oscar. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange / Oscar Primo, María J. Rivero, Ana M. Urtiaga, Inmaculada Ortiz // J. Hazardous Mater. – 2009. – Vol. 164. – Pp. 389 – 393.

299. Dziubek A.M. Removal of nitrates from water by selective ion exchange / A.M. Dziubek, J. Mackiewicz // Env. Protection Eng. – 2009. – Vol. 35, №. 1. – Pp. 171–177.

300. Mackiewicz Jolanta. Usuwanie azotanów z wód podziemnych na selektywnych żywioch anionowymiennych IONAC / Jolanta Mackiewicz, Andrzej Dziubek // Ochr. srod. – 2005. – № 4. – Pp. 45–47.

301. Berbar Yassine. Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte / Yassine Berbar, Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj // Desalination. – 2008. – Vol. 223. – Pp. 238–242.

302. Foglar Lucija. The use of bacteria attached to Lewatit M600 for denitrification of the Cetina surface water / Lucija Foglar, Ana-Marija Babic, Mario Siljeg // WSEAS transaction on environment and development. – 2010. – Vol. 6, № 2. – Pp. 113–122.

303. Гомеля М.Д. Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод / М.Д. Гомеля, О.П. Чеверда, Т.О. Шаблій // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 2/6(56). – С. 33–36.

304. Гомеля М.Д. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів / М.Д. Гомеля, О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 1. – С. 84–90.

305. Голтвяницька О.В. Оцінка ефективності аніонообмінного вилучення нітратів з водних розчинів / О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Збірник наукових праць «Економіка. Екологія. Управління» Ірпінь.: Національний університет Державної податкової служби України. – 2012. №1. – С. 128–136.

306. Goltvianyska O. Evaluating the effectiveness the anion exchange extraction of nitrates from aqueous solutions / O. Goltvianyska, T. Shabliy, M. Gomelya // Reports of Swedish-PolishUkrainian cooperation project “Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic Sea region”. – Yalta. – 2012. – P. 32–44.

307. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.

308. Заявка 2867694 Франция, МПК⁷ В 01 D 61/50, С 02 F 1/469. Compartiment et cellule d'electrodialyse, procede de montage d'un electrodialyseur et electrodialyseur / Botte Luc, SOLVAYSA Beige. – № 0402701; заявл. 16 03.2004; опубл 23.09.2005.

309. Пат. 2225746 Россия, МПК⁷ В 01 О 61/50. Электродиализатор / Пилат В. В.; ООО фирма "ЭЙКОСЪ". – № 2003102224/15; заявл. 28.01.2003; опубл. 20.03.2004.

310. Пат. 2297981 Россия, МПК⁷ С 02 F 1/461. Устройство для электрохимической обработки воды или водных растворов / Виноградов В. В., Виноградова С. Ю. – № 2005132501/15; заявл. 21.10.2005; опубл. 27.04.2007.

311. Пат. 2233800 Россия, МПК⁷ С 02 F 1/48. Индукционный электролизатор / Семенов А.С.; ООО "ОПТОС". – № 2002101601/15; заявл. 24.01.2002; опубл. 10.08.2004.

312. Пат. 6689270 США, МПК⁷ С 02 F 1/461. Water treatment apparatus reducing hard water deposits in a conduit / Evert Lynn. – № 08/926301; заявл. 05.09.1997; опубл. 10.02.2004; НПК 205/706.

313. Пат. 2357927 Россия, МПК⁷ С 02 F 1/46. Устройство для электрохимической очистки воды / Пушкарь Владимир Георгиевич, Асеев Станислав Владимирович. – № 2007123503/15; заявл. 22.06.2007; опубл. 10.06.2009.

314. Пат. 6344122 США, МПК⁷ С 25 В 9/00. Electrodeionization apparatus / Deguchi Toshiaki, Iwasaki Kunihiro; Kurita Water Ind. Ltd. – № 09/613565; заявл. 10.07.2000; опубл. 05.02.2002; приор. 13.07.1999, № 11 – 199246 (Япония); НПК 204/632.

315. Omer Sagbo. Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment / Omer Sagbo, Yaxi Sun, Ailing Hao, Ping Gu // *Separ. and Purif. Technol.* – 2008. – 58, № 3. – Pp. 320–327.

316. Заявка 2875227 Франция, МПК⁸ С 02 F 1/461, С 25 В 9/04, 15/00. Procédé et dispositif de traitement d'un fluide / St gobain seva, Thery Pascale, Francy Chausson Helene. – № 0452069; заявл. 16.09.2004; опубл. 17.03.2006.

317. Черкасов С. Электродеионизация воды: теория и практика применения / С. Черкасов // *Энергослужба предприятия*. – 2005. – № 4. – С. 21–26.

318. Xu Feina. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / Xu Feina, Innocent Christophe, Poureelly Gerald // *Separ. and Purif. Technol.* – 2005. – 43, № 1. – P. 17–24.

319. Shaposhnik V.A. Experimental and theoretical modelling of a deep water deionization by electrodialysis with ion-exchange membranes / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk // *Abstracts Physical-Chemical Foundations of High*

Technologies of the XXIst Century: International Conference Dedicated to 60th Anniversary of the Institute of Physical Chemistry. Russian Academy of Sciences (May 30 – June 4 2005, Moscow,). – Vol. 2. – Moscow: Frumkin Inst. Electrochem Russ. Acad. Sci. – 2005. – P. 486.

320. Пат. 6649037 США, МП K7 C 02 F 1/469. Electrodeionization apparatus and method / Liang Li-Shian, Jha Anil, Arba John, Dupont Stephane, US Fitter Corp.. – № 09/867786; заявл. 29.05.2001; опубл. 18.11.2003; НПК 204/632.

321. Пат. 6197174 США, МПК7 B 01 D 61/44. Method and apparatus for electrodeionization of water using mixed bed and single phase ion exchange materials in the diluting compartment / Barber John H., Tessier David Florian; B-Cell Corp. – №09/199325; заявл. 25.11.1998; опубл. 06.03.2001; НПК 204/524.

322. Дыганова Р.Я. Исследование динамики процесса умягчения воды в аппарате ЭХУ / Р.Я. Дыганова, Е.О. Шинкевич, С.Р. Бариева // Изв. вузов. Пробл. энерг. – 2003. – № 1–2. – С. 128–135.

323. Гончарук В.В. Умягчение воды в электролизере с керамической мембраной / В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева, В.А. Багрий, С.Ю. Баштан, С.В. Ремез // Химия и технология воды. – 2005. – 27, № 5. – С. 460–470.

324. Wisniewski Jacek. Donnan dialysis for hardness removal from water before electrodialytic desalination / Jacek Wisniewski, Agnieszka Rozanska // Desalination. – 2007. – 212. – № 1–3. – P. 251–260.

325. Bazinet Laurent. Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling / Laurent Bazinet, Monica Araya-Farias // J. Colloid and Interface Sci. – 2005. – 286, № 2. – P. 639–646.

326. Araya-Farias Monica. Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis / Monica Araya-Farias, Laurent Bazinet // J. Colloid and Interface Sci. – 2006. – 296, № 1. – P. 242–247.

327. Ayala-Bribiesca Erik. Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional

electrodialysis / Erik Ayala-Bribiesca, Gerald Pourcelly, Laurent Bazinet // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2007. – 308, № 1. – P. 182–190.

328. Shridang P.C. Влияние взвешенных веществ на засорение мембран при фильтровании различных суспензий в процессе очистки природных и сточных вод / P.C. Shridang, C. Wisniewski, S. Ognier, A. Grasmick // *Вода и экол.: пробл. и решения.* – 2009. – № 1. – С. 62–70, 78.

329. Platt S. Cleaning of membranes fouled by proteins to evaluate the importance of fully developed flow / S. Platt, M. Nystrom // *Desalination.* – 2007. – № 208, № 1–3. – P. 19–33.

330. Yang Hao. Очистка сточных вод от производства акрилонитрила в процессе электролиза / Yang Hao, Zhang Xinsheng, WangWei, Yuan Weikang // *Water Treat.* – 2008. – 28, № 12. – С. 49–52.

331. Пат. 2340546 Россия, МПК⁷ С 02 F 1/467. Электролитическая ячейка для очистки загрязненной воды / РВО ГмбХ, Хоканссон Бо, Ньюман Ларс, Херлитц Фредрик, Экардт Йонас, Симамуне Такаюки. – № 2006121478/15; заявл. 14.12.2004; опубл. 10.12.2008.

332. Кравченко А. В. Применение низкотемпературного плазменного электролиза для очистки сточных вод / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский // *Электронная обработка материалов.* – 2003. – № 3. – С. 70–75.

333. Писарска Б. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза / Б. Писарска, Р. Дылевски // *Журнал прикладной химии.* – 2005. – 78, № 8. – С. 1311–1316.

334. Пилипенко А.Т. Комплексная переработка шахтных вод / А.Т. Пилипенко, И.Т. Гороновский, В.Д. Гребенюк и др. – К.: Техніка, 1985. – 183 с.

335. Ata N. The electrochemical investigation of salts partition with ion exchange membranes / N.Ata, Z. Yazicigil, Y. Oztekin // *J. Hazardous Mater.* – 2008. – 160, № 1. – P. 154 – 160.

336. Заявка 1314699 ЕПВ, МПК⁷ С 02 F 1/461. Electrolyzed water production apparatus / Yamaguchi Hiroki, Kamitani Yoshinori HoshizakiDenki K.K. – № 01127942.9; заявл. 23.11.2001; опубл. 28.05.2003.

337. Ивакина Е.И. Переработка регенерата анионита ЭДЭ-10П в кислоту и щелочь на опытной полупромышленной электролизной установке / Е.И. Ивакина, Н.Н. Зубец, З.Д. Лаврова и др. // Теория и практика сорбционных процессов. – 1976. – в.11. – С. 92 – 95.

338. Пат. 738488Австралия, МПК6 C02 F 001/42, B 01 J 049/00. Purification of a liquid stream / Hodges Alastair McJodoe, Osvath Peter USF Filtration and Separations Group Inc. – № 199873247; заявл. 08.05.1998; опубл. 20.09.2001.

339. Пат. 6783684 США, МПК7 C02 F 1/42. Water softening apparatus and associated method for sensing depletion of salt in a brine tank / Teel Paul A. – № 09/957564; заявл. 20.09.2001; опубл. 31.08 2004; НПК 210/687.

340. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения и опреснения воды. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.

341. Джалилов М.Ф. Повышение эффективности Н–катионирования воды / М.Ф. Джалилов // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9, № 3. – С. 252–255.

342. А.с. СССР, МКИ В 01 J 49/00. Способы регенерации Н–катионитового фильтра первой ступени химообессаливания воды / Г.К. Файзиев, А.М. Насиров, К.Д. Ибрагимов и др. – № 4623872/26; заявл. 15.12.90; опубл. 30.08.91., Бюл. № 32.

343. Чхенадзе Н.В. К определению допустимой величины кальциевой жёсткости при электродиализе минерализованных вод с одновременным концентрированием / Н.В. Чхенадзе, Ц.С. Курцхалиа // GEN: Georg. Eng. News. – 2004. – № 4. – С. 118–122.

344. Шаблій Т.О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Є.М. Панов // Екологія и промисленность. – 2010. – № 2 – С. 33–38.

345. Шаблій Т.О. Використання електролізу в процесі переробки відпрацьованих регенераційних розчинів / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Є.М. Панов // Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов» Харьков: Энергосталь, 2010. – С. 181–184.

346. Шаблій Т.А. Переработка отработанных щелочных и нейтральных растворов ионообменного умягчения воды методом электролиза / Т.А. Шаблій // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 63–66.

347. Голтвяницька О.В. Електродіалізне отримання сірчаної кислоти та лу-гу з розчинів сульфату натрію / О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передових технологій. – 2011. – № 3/6(51). – С. 18–22.

348. Shabliy T. Electrochemical processing of regeneration solutions from ion-exchange treatment of water with production of acid and alkalis / T. Shabliy, E. Goltvianyskaya, N. Gomelya // Reports of Swedish-Polish-Ukrainian cooperation project “Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic Sea region”. – Cracow, Poland. – 2011. – P. 87–94.

349. Обертас І.А. Теоретичні умови анодного розділення металів методом фільтрування через завантаження з окисно-відновними якостями для видалення залишкового алюмінію з питної води / І.А. Обертас // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26(1) – С. 264–267.

350. Скіра В.В. Кондиціювання води окисленням двовалентного заліза в електролізерах / В.В. Скіра, І.Л. Тимофєєв, А.Д. Молчанов, І.А. Карпінська // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2004. – № 497: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 125–127.

351. Барашков Н.Н. Электрохимический способ обеззараживания сточных вод / Н.Н. Барашков, Т.В. Сахно, И.С. Иргибаетова // Науковий вісник Полтавського університету економіки і торгівлі. – 2013 – № 1 (57) – С. 115–119.

352. Филипчук В.Л. Установки для електрохімічного очищення стічних вод та безпека їх експлуатації / В.Л. Филипчук, О.С. Шаталов // Комунальне господарство міст. Сер.: Технічні науки та архітектури. - 2014. - Вип. 114. - С. 147–150.

353. Угляр Ю.М. Електрофлокоагуляційне очищення стічних вод підприємства ТОВ «Коломийський м'ясокомбінат» / Ю.М. Угляр, І.Д. Борщишин,

У.В. Хром'як // Восточно-Европейский журнал передовых технологий – 2014 – 2/10 (68) – С. 30–34.

354. Байрачний Б.І. 74667 Спосіб вилучення іонів металів підгрупи міді з техногенних відходів / Байрачний Б.І., Борсук О.М., Коваленко Ю.І., Байрачний В.Б. // Патенты и изобретения: Патенты. – 2012.

355. Мартынова Н.К. Электрохимический метод умягчения воды и его применение в энергетике / Н.К. Мартынова // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина» сер. электрификация и автоматизация сельского хозяйства – 2015 – № 6 – С. 45–49.

356. Василенко Л.О. Очищення промивних стічних вод гальванокоагуляцією / Л.О. Василенко, К.В. Шумбар // Містобудування та територіальне планування. – 2014. – Вип. 51. – С. 30–35.

357. Дресвянников А.Ф. Очистка сточных вод от ароматических соединений непрямим окислением в коаксиальном бездиафрагменном электрохимическом реакторе / А.Ф. Дресвянников, А.В. Желовицкая // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – 15 (23). – С. 74–77.

358. Аракчеев Е.Н. Современная перспективная технология обеззараживания воды и стоков / Е.Н. Аракчеев, В.Е. Брунман, М.В. Брунман, А.Н. Волков, В.А. Дьяченко, А.В. Кочетков, А.П. Петкова // Гигиена и санитария. – 2015. – 94(4). – С. 25–32.

359. Біологічне очищення стічних вод [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.npblog.com.ua/index.php/ekologiya/biologichne-ochischennja-stichnih-vod.html>.

360. Биологическая очистка сточных вод [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://biofile.ru/bio/17478.html>.

361. Схема сооружений для очистки воды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://1pokanalizacii.ru/septiki/sxema-ochistnyx-sooruzhenij.html>.

362. Гудков А.Г. Биологическая очистка городских сточных вод: учеб. пособие / А.Г. Гудков // Вологда: ВоГТУ, 2002. – 127 с.

363. Семенова О.І. Індикаторні організми аеробного мулу очисних споруд харчової промисловості / О.І. Семенова, Н.О. Бублієнко, Т.Л. Ткаченко, О.С. Пантелеєнко // Зб. наук. праць НУХТ. – К: НУХТ. – 2010. – № 33. – С. 47–51.

364. Грицина О. О. Підвищення ефективності роботи аеротенків для глибокої очистки міських стічних вод від сполук азоту : XIV міжнар. наук.-практ. конф. / О. О. Грицина // Екологія. Людина. Суспільство. – Київ: Національний технологічний університет України «КПІ», 2011. – С. 50–51.

365. Долина Л.Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов: монография. / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2011. – 198 с.

366. Василенко О.А. Впровадження технології біологічної очистки стічних вод від сполук азоту і фосфору на міських очисних спорудах / О.А. Василенко, О.В. Поліщук, Л.О. Василенко // Збірник наукових праць «Екологічна безпека та природокористування». – 2014. – № 15. – С. 90–102.

367. Загорский В.А. Опыт промышленного внедрения технологий биологического удаления азота и фосфора / В.А. Загорский, Д.А. Данилович [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002, № 12. – С. 21–27.

368. Загорский В.А. Реконструкция аэротенков Люберецкой станции аэрации с внедрением технологии нитри–денитрификации / В.А. Загорский, Д.А. Данилович [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999, № 10. – С. 28–31.

369. Василенко О.А. Реконструкція і інтенсифікація споруд водопостачання та водовідведення: навчальний посібник. / О.А. Василенко, П.О. Грабовський, Г.М. Ларіна, А.В. Поліщук, В.Й. Прогульний. – Київ–Одеса, КНУБА, ОДАБА, 2007. – 299 с.

370. Козар М.Ю. Ефективність біологічного видалення сполук фосфору із стічних вод в різних кисневих умовах / М.Ю.Козар, Л.А.Саблій // Енергетика:

економіка, технології, екологія: науковий журнал. – 2012. – № 2(31). – С. 110–114.

371. Шандрович В.Т. Застосування ANAMOX-процесу для очищення стічних вод від сполук азоту / В.Т. Шандрович, М.С. Мальований, А.М. Мальований // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 352–357.

372. Ножевникова А.Н. Анаэробное окисление аммония (Анаммокс) в биопленках иммобилизованного активного ила при очистке сточных вод с низкой концентрацией загрязнений / А.Н. Кожевникова, Ю.В. Литти, В.К. Некрасова, И.С. Куличевская, Н.В. Григорьева, Н.И. Куликов, М.Г. Зубов // Микробиология. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 28–38.

373. Broda E. Two kind softlitho trophisms in nature / E. Broda // Z. Allg. Mikrobiol. – 1977. – V. 17. – Pp. 491–493.

374. Mulder A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor / A. Mulder, A.A. Vande Graaf, L.A. Robertson, J.G. Kuenen // FEMS Microbiology Ecology. – 1995. – V. 16. – Pp. 177–183.

375. Бескровная М.В. Современные биотехнологии очистки сточных вод от минеральных соединений азота / М.В. Бескровная, Н.В. Быковская // Вісник Національного Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – Вип. 2. – С. 345–348.

376. Jetten M.S.M. The anaerobic oxidation of ammonium. / M. S. M. Jetten, M. Strous, K.T. van de PasSchoonen, J. Schalk, U.G.J.M. van Dongen, A.A. van De Graaf, S. Logemann, G. Muyzer, M.C.M. van Loosdrecht, J.G. Kuenen // FEMS Microbiol. Rev. – 1999. – V. 22. – Pp. 421–437.

377. Анюшева М.Г. Анаэробное окисление аммония: Микробиологические, биохимические и биотехнологические аспекты / М.Г. Анюшева, С.В. Калужный // Успехи современной биологии. – 2007. – Т. 127, № 1. – С. 34–43.

378. Саблій Л.А. Видалення сполук азоту при очищенні стічних вод в системі анаеробно-аеробних біореакторів / Л.А. Саблій // Вісник Національно-

го університету водного господарства та природокористування. Серія: Технічні науки. – 2010 – Вип. 3(51). – С. 64–71.

379. Саблій Л.А. Технологія біологічного очищення стічних вод Української антарктичної станції Академік Вернадський / Л.А. Саблій, Є.В. Кузьмінський, В.С. Жукова, М.В. Бляшина // Український антарктичний журнал. – 2014. – № 13. – С. 281–287.

380. Vinod Kumar Gupta. Chemical treatment technologies for waste-water recycling – an overview / Kumar Gupta Vinod, Imran Ali, Tawfik A. Saleh, Arunima Nayak and Shilpi Agarwal // RSCAdvances. – 2012. – V. 2. – Pp. 6380–6388.

381. Козлова І.П. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти: Навч. посібник / І.П. Козлова, О.С. Радченко, Л.Г. Степура, Т.О. Кондратюк, А.І. Піляшенко-Новохатний. – К.: Наук. думка, 2008. – 528 с.

382. Патент UA 79392, МПК C02F 1/24 (2006.01) Біосорбційний спосіб очистки води від кадмію / Пузирьова І. В., Іваниця В. О., Гудзенко Т. В., Волювач О. В., Беляєва Т. О., Конуп І. П., Баранов О. О. ; заявник Одеський національний університет імені І.І. Мечникова. - № u201210491; заявл. 05.09.2012 ; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8, 2013 р.

383. Гудзенко Т. Ефективність комплексної сорбційної очистки стічних вод від іонів важких металів з використанням імобілізованих мікроорганізмів / Т. Гудзенко [та ін.] // Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: матеріали міжнародної науково-практичної конференції – 18–19 листопада 2015 р. – Київ, НУХТ, 2015. – С. 132–133.

384. Гэрэлмаа Т. Вытеснение вязкой нефти месторождения Цагаан – Элс (Монголия) с применением микроорганизмов / Т. Гэрэлмаа, Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, Б. Пурэвсурэн // Актуальные проблемы нефтегазовой отрасли Монголии пути их решения. – Улан-Батор, Монголия, – 2009. – № 1(15). – С. 89–94.

385. Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. – 1996. – Т. 32. – № 6. – С. 579–585.

386. Сваровская Л.И. Нефтеокисляющая активность микрофлоры при биодеструкции вязкой нефти месторождения Зуунбаян / Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, Т. Гэрэлмаа, П. Барнасан // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: материалы. – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2007. – С. 231–235.

387. Сваровская Л.И. Оценка степени биодеструкции нефти методами ИК и ЯМР спектроскопии / Л.И. Сваровская, Д.А. Филатов, Т. Гэрэлма, Л.К. Алтунина // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 2. – С. 153–158.

388. Ногіна Т.М. Вибір активних штамів – деструкторів вуглеводнів, ізольованих із забруднених нафтою ґрунтів / Т.М. Ногіна, В.С. Шдгорський, Т.У. Думанська, О.М. Дульгеров, В.В. Шкаруба // Вісник Ужгород. ун-ту. – Ужгород. – 2001. – № 10 – С. 145–147.

389. Трофименко Ю.В. Пути снижения негативного воздействия масел на окружающую среду / Ю.В. Трофименко, А.В. Касаткин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2004. – № 12. – С. 18–21.

390. Atlas R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective / R.M. Atlas // Microbiol. Rev. – 1981. – Vol. 45. – Pp. 180–209.

391. Громова, Н.Г. ЭМ препараты в коммунальном хозяйстве. Первый опыт / Н.Г. Громова, А.В. Гулей // Надежда Планеты. – 2001. – № 12. – 12 с.

392. Барташвили Т.К. Эффективные технологии в решение природоохранных, экологических, экономических, социальных и других проблем XXI века / Т.К. Барташвили // Материалы II международной научно – практической конференции “ЭМ–технологии в реальности”. – Улан-Удэ. – 2001. – С. 219–225.

393. Ковальчук В.А. Біотехнологія очистки стічних вод підприємств харчової промисловості / В.А. Ковальчук, О.В. Ковальчук, В.І. Самелюк // Научно-технический сборник "Комунальне господарство міст". – 2010. – № 93. – С. 182–187.

394. Козар М.Ю. Поєднання різних біологічних методів видалення сполук фосфору для підвищення ефективності стічної води / М.Ю. Козар // Proceedings of the III International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects” – 2015. – С. 102–103.

395. Олійник О.Я. Моделювання і розрахунки біологічної очистки стічних вод на краплинних біофільтрах / О.Я.Олійник, О.А.Колпакова // Збірник наукових праць “Екологічна безпека та природокористування”. – 2015. - № 1(17). – С. 45–57.

396. Василюк Т.П. Ефект очищення стічних вод біологічним методом з використанням рослин виду *Eichornia crassipes* Martius за різного гідравлічного навантаження / Т.П. Василюк // Біотехнологія. – 2009. – Т. 2, № 1. – С. 99–106.

397. Чарний Д.В. Обґрунтування доцільності застосування біологічних систем очищення підземних вод / Д.В. Чарний // Меліорація і водне господарство. – 2011. – Вип. 99. – С. 222–233.

398. Завацький С.В. Біоінженерні споруди для очищення стічних вод малої продуктивності / С.В. Завацький, Л.С. Котельчук, А.Л. Котельчук // Чернігівський науковий часопис. Серія 2, Техніка і природа. – 2012. - № 1(3). – С. 57–63.

399. Стольберг В.Ф. Биоплато – эффективная малозатратная экотехнология очистки сточных вод // В.Ф. Стольберг, В.Н. Ладыженский, А.И. Спирин // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2007. – № 3. – 120 с.

400. Заводская О.Ф. Очистка воды, загрязненной различными компонентами, с помощью урути мутовчатой / О.Ф. Заводская, А.Ю. Копнина // Материалы докладов на XVIII Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека». – 2013. – С. 1771–1774.

401. Горобець С.В. Застосування магнітомічених клітин *S.cerevisiae* як біосорбенту на очисних спорудах / С.В. Горобець, Ю.В. Карпенко, О.В. Ковальов, В.В. Олішевський // Наукові вісті НТУУ «КПІ»: науково-технічний журнал. – 2013. – № 3. – С. 42–47.

402. Саблій Л.А. Дослідження кінетики процесів біологічного очищення висококонцентрованих стічних вод шкірзаводів / Л.А. Саблій, О.М. Бунчак, П.І. Гвоздяк // Вісник КНУТД. – 2010. – С. 36–42.

403. Річний звіт Про діяльність Південно-Бузького БУВР з питань управління, відтворення та використання поверхневих водних ресурсів за 2016 р. – Миколаїв, 2017. – 220 с.

404. Заболотний В.З. Поверхневі води / В.З. Заболотний, М.Ф. Лісецький, А.Є. Молодецький. - Миколаїв, 1993. - С. 26–33.

405. Мокін В.Б. Розробка екологічного атласу басейну річки Південний Буг [Електронний ресурс] / В.Б. Мокін, Є.М. Крижановський, Г.Б. Марушевський – Режим доступу : <http://eco.com.ua/content/rozrobka-ekologichnogo-atlasu-baseinu-richki-pivdennii-bug>.

406. Водні ресурси Миколаївської області [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://fishing-ua.org.ua/mykolaivska/>.

407. Стан водних ресурсів [Електронний ресурс] / Управління екології та природних ресурсів Миколаївської облдержадміністрації. – Режим доступу : http://www.duecomk.gov.ua/main.php?act=st_vod.

408. Маяков И.Д. Геолого-экологические исследования территории Криворожского бассейна масштаба 1:50000: Отчет Криворожской КГП о результатах работ, выполненных в 1990–1997 гг. / И.Д. Маяков, А.И. Гуляк [и др.]. – Фонды Криворожской КГП, Кривой Рог, 1998. – 510 с.

409. ДСТУ ISO 5667-6:2009. «Відбирання проб. Частина 6. Настанови щодо відбирання проб з річок і струмків» (ISO 5667-6:2005, IDT)» - К.: Держстандарт України, 2012.

410. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 498 с.

411. Кагановский Л.А. Справочник по свойствам, методом анализа и очистки воды / Л.А. Кагановский, М.А. Шевченко // К. : Наукова думка. – Т. 1. – 680 с.

412. Суровцев И.В. Определение тяжелых металлов в водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии / И.В. Суровцев, В.М. Галимова, В.В. Манк, В.А. Конилевич // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 677–687.

413. Герасименко Ю.С. Коррозионно-индикаторная установка типа УК-2 / Ю.С. Герасименко, Н.Ф.Кулешова, А.В. Борискин // Водоснабжение и санитарная техника. – 1988. – № 11. – С. 23–27.

414. Каленюк И.В. Эффективные микроорганизмы на очистке сточных вод. [Электронный ресурс] / И.В. Каленюк – Режим доступа: http://www.biolit.com.ua/library.php?full_id=7656.

415. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / С.В. Брановицкая, Р.Б. Медведев, Ю.А. Фиалков. – Київ: Вища школа, 1986. – 216 с.

416. Грушко И.М. Основы научных исследований / И.М. Грушко, В.М. Сиденко. – Харьков: Вища школа, 1983 – 224 с.

417. Рибалов О.О. Основи моніторингу екологічного простору: навчальний посібник /О.О. Рибалов. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 240 с.

418. Селіванова А.М. Питання оцінки якості поверхневих водних ресурсів Миколаївської області / А.М. Селіванова, О.П. Мітрясова // Матеріали VI Міжнародної наукової конференції студентів, магістрантів і аспірантів «Регіональні екологічні проблеми : науково-методичні і прикладні аспекти їх вирішення». – Одеса: ОДКЕУ, 2013. – С. 252–255.

419. Якість водних ресурсів Миколаївщини: стан, прогноз, раціональне використання і відтворення [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.vodhoz.com.ua/2010-10-19-14-29-39/26-2010-11-10-08-38-33/267-2012-08-09-09-08-56>.

420. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Миколаївській області у 2016 році / Управління екології та природних ресурсів Миколаївської обласної державної адміністрації. – Миколаїв, 2017. – С. 3–78.

421. Екологічний паспорт Миколаївської області за 2016 рік. – Миколаїв, 2017. – 129 с.

422. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. – К.: Ніка – Центр, 2001. – 264 с.

423. Хильчевский В.К. Оценка эколого-гидрохимического состояния природных вод Украины / В.К. Хильчевский, К.А. Чеботько // Водные ресурсы. 1994. – Т. 21, № 2. – С. 182–188.

424. Власенко О.Г. Екологічна оцінка стану поверхневих вод України з урахуванням регіональних гідрохімічних особливостей / О.Г. Васенко, Д.Ю. Верниченко-Цветков, О.Ю. Івлєва // Збірник наукових праць УкрНДІЕП. - 2008. – № 3. – С. 36–53.

425. Міністерство інфраструктури України. ДП «Адміністрація морських портів України». Миколаївська філія Державного підприємства «Адміністрація морського порту». Звіт за результатами проведення відомчого моніторингу за об'єктами навколишнього природного середовища Миколаївської філії державного підприємства «Адміністрація морських портів України» (Адміністрації Миколаївського морського порту (за 2016 рік) / Миколаїв, 2017. – 54 с.

426. Правила промислового рибальства в басейні Чорного моря [Електронний ресурс] / Затверджено Наказом Держкомрибгоспу України 08.12.1998, №184. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/z0147-99>.

427. В. А. Потанина Физико-механическая очистка сточных вод оксихлоридом алюминия / Потанина В. А., Мясников И. Н., Сурова Л. М. // Водоснабжение и санитарная техника. – 1988. – №10. – С. 22–24.

428. Гетманцев С. В. / Применение коагулянтов на российских водопроводах // ЭКВАТЭК – 2006: 7-й международный конгресс “Вода: экол. и технол.”, Москва, 30 мая – 2 июня, 2006. Тез. докл. – М. – 2006. – С. 166.

429. Гомеля М.Д. Отримання коагулянтів із гідроксиалюмінату натрію для інтенсифікації освітлення води / М.Д. Гомеля, Т.М. Красильникова, Л.А. Яцюк // Наукові вісті НТТУ «КП». – 2006. – № 4. – С. 150–157.

430. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 122–131.

431. Кузнецов Ю.И. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами / Ю.И. Кузнецов, А.Ф. Раскольников // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 707–724.

432. Рудковская Е.В. Синтез и оценка эффективности сульфонатов как стабилизаторов накипеобразования и ингибиторов коррозии металлов для ресурсозберегающих систем охлаждения / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Безопасность жизнедеятельности. – 2013. – № 6. – С. 23–29.

433. Рудковская Е.В. Оценка эффективности ингибитора для защиты водоборотных систем охлаждения от накипеобразования и коррозии / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/8 (62). – С. 45–48.

434. Спосіб отримання інгібіторів накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М.Д. - Патент № 113546; опубл. 10.02.17, Бюл. № 3.

435. Ndabigengesere A. Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds / A. Ndabigengesere, K.S. Narasiah // – Water Res. – 1998. – V. 32, № 3. – Pp. 781–791.

436. Трус І.М. Маловідходні технології демнералізації води: монографія / І.М. Трус – Київ: Кондор, 2016. – 250 с.

437. Макаренко І.М. Застосування катіонітів для кондеціювання води в процесах її баромембранного знесолення / І.М. Макаренко, О.В. Глушко, В.В. Рисухін, О.М. Терещенко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – 3/6(63). – С. 48–52.

438. Макаренко І.М. Стабілізаційна обробка морської води у процесі її зворотньоосмотичного опріснення / І.М. Макаренко // Экология и промышленность. – 2014. – № 4. – С. 60–65.

439. Рисухін В.В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту Dowex Мас – Зна ефективність його регенерації [Текст] / В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 34. – С. 137–145.

440. Голтвяницкая Е.В. Оценка эффективности использования слабокислотного катионита Dowex Мас – 3в катионном умягчении воды / Е.В. Голтвяницкая, Т.А. Шаблій, Н.Д. Гомеля, С.С. Ставская // Вісник НТУУ «КП». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 2 (8). – С. 87–92.

441. Макаренко І.М. Застосування слабокислотного катіоніту Dowex Мас – Здля стабілізаційної обробки води / І.М. Макаренко, О.В. Глушко, В.В. Рисухін, В.П. Малін // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 3/6 (57). – С. 16–20.

442. Кучерик Г.В. Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М.Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУАЕ та П. – 2012. – Т. 1, № 41. – С. 138–143.

443. Макаренко І.М. Іонообмінне знесолення та пом'якшення вод із підвищеним рівнем мінералізації / І.М. Макаренко, І.М. Трус, В.М. Грабітченко // Науковий збірник Одеського політехнічного університету. – Одеса. – 2014. - № 1(43). – С. 235–241.

444. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Миколаївській області в 2010 році. – Миколаїв, 2010. – 195 с.

445. Шумілова О.О. Антропогенне навантаження на Бузький лиман як фактор впливу на гідробіоценоз північного району Дніпровсько-Бузької гирлової системи / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Екологічні проблеми Чорного моря: збірник доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. - Одеса: «ІНВАЦ», 2011. – 376 с.

446. Смирнов В.Н. Показатели состояния поверхностных вод Бугского лимана / В.Н. Смирнов, Т.Н. Кравцова // Сб. научн. тр. Института геохимии и окружающей среды. – К.: Наука, 2007. – №14. – С. 130–135.

447. Степанов Н.Ю. Сорбционная способность и факторы формирования химического состава донных обложений Куйбышевского и Нижнекаменского водохранилища / В.З. Латыпова, О.К. Анохина, Р.Г. Таиров // Экологическая химия. – 2003. – № 12 (2). – С. 105–116.

448. Смирнов В. Н. Экологические показатели состояния поверхностных вод Бугского лимана в пределах Николаевской городской агломерации / В.Н. Смирнов, Т.Н. Кравцова, С.М. Смирнова // 3б. доп. всеукр. наук-прак. конф. «Екологія міст та рекреаційних зон». – Одеса, 2008. – С. 175.

449. Маяков І.Д. Екологічна оцінка стану геологічного середовища / І.Д. Маяков // Нетрадиційні екологічні проблеми Кривбасу: [за ред. І.М. Малахова]. – Кривий Ріг, 2001. – С. 60.

450. Тяжелые металлы в донной фауне океанов // Тезисы XVI Международной конференции по морской геологии “Геология морей и океанов”. – М., 2005. – Т. I. – С. 274–275.

451. Гайдидей С.И. Экологическая ситуация в Днепропетровской области. Проблемы и решения / С.И. Гайдидей // Metallургическая и горнорудная промышленность, 2000. – № 5. – С. 105–108.

452. Геологічне середовище антропогенної екосистеми: спроба оцінки і формування проблеми на прикладі Криворіжжя / НАН України, Нац. Екоцентр України, Криворізький відділ. - Кривий Ріг, 2001. – С. 96.

453. Іванченко В.В. Мінерали заліза в сучасному осадку р. Інгулець / В.В. Іванченко, Н.Р. Журавель, Т.П. Нестеренко // Гірничий вісник, 2009. – №10. – С. 53–57.

454. Багрій І.Д. Досвід комплексної оцінки та картографування факторів техногенного впливу на природне середовище міст Кривого Рогу та Дніпродзержинська / І.Д. Багрій, А.М. Білоус, Ю.Г. Вілкул та ін. – К.: Фенікс, 2000. – 108 с.

455. Gardea-Torresdey J.L. Determination of the content of hazardous heavy metals on *Larrea tridentata* grown a round a contaminated area / J.L. Gardea-Torresdey, L. Polette, S. Arteaga, K.J. Tiemann, J. Bibb, J.H. Gonzalez //

Proceedings of the Eleventh Annual EPA Conf. On Hazardous Waste Research / Albuquerque, NM. – 1996. – P. 660.

456. СанПиН 4266-87. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. – М., 1987.

457. Никаноров А.М. Тяжелые металлы в организмах растений России / А.М. Никаноров, А.В. Жулидов, В.М. Емец. – С.-П.: Гидрометеиздат, 1993. – 282 с.

458. Линник П.Н. Роль растворенных органических веществ в миграции цинка, свинца и кадмия в водохранилищах Днепра / П.Н. Линник, И.В. Искра // Водные ресурсы. – 1997. – 24,4. – С. 494–502.

459. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов / П.Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 2 – С. 97–109.

460. Ларина Н.С. Оценка химико-экологического состояния водоемов по результатам анализа вод и донных отложений / Н.С. Ларина [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2008. – № 7. – С. 77–82.

461. Raïke A. Trends of phosphorus, nitrogen, and chlorophyll a concentrations in Finnish rivers and lakes in 1975-2000 / A. Raïke, O.P. Pietilainen, S. Rekolainen et al. // The Science of the Total Environment. – 2003. – № 310 (1–3). – Pp. 47–59.

462. Martin A. Health risks in eutrophic water supplies / A. Martin, G.D. Cooke // Lake Line. – № 14. – Pp. 24–26.

463. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 319 с.

464. Липатникова О.А. Оценка влияние эвтрофикации на вторичное загрязнение водоёма тяжёлыми металлами (на примере Иваньковского водохранилища) / О.А. Липатникова, Д.В. Гричук // Актуальные проблемы экологии и природопользования: сб. научн. тр. – М. : РУДН, 2011. – № 13, Ч. 2. – 412 с.

465. Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов / И.Б. Мизандронцев. – Новосибирск: Наука, 1990. – 176 с.

466. Шумілова О.О. Стічні води Галицинівських очисних споруд як фактор впливу на гідробіонтів Бузького лиману / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Матеріали Форуму студентів, аспірантів та молодих науковців НУК «Макаровські читання». – Миколаїв: НУК, 2011. – С. 34.

467. Шумілова О.О. Антропогенне навантаження на Бузький лиман як фактор впливу на гідробіоценоз північного району Дніпровсько-Бузької гирлової системи / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Екологічні проблеми Чорного моря: збірник доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. – Одеса: «ІНВАЦ», 2011. – С. 376.

468. Бессонов Н. М. Рыбохозяйственная гидрохимия / Н. М. Бессонов, Ю. А. Привезенцев. – М. : Агропромиздат, 1987. – 159 с.

469. Пономарев Ю.Б. Ловля рыбы в водохранилищах / Ю.Б. Пономарев, В.Я. Линник. – Минск: Ураджай, 1983. – 128 с.

470. Шумілова О.О. Вторинне забруднення важкими металами Бузького лиману як наслідок розвитку евтрофікаційних процесів / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Тези V Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Регіональні екологічні проблеми». - Одеса: ОДЕКУ, 2012. – С. 330–331.

471. Шумілова О.О. Вплив евтрофікації на вторинне забруднення важкими металами та стан гідробіонтів Бузького лиману / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Матеріали X Міжнародної міждисциплінарної конференції студентів та молодих вчених «Шевченківська весна 2012: Біологічні науки». – Київ: КНУ, 2012. – С. 372.

472. Шумілова О.О. Розвиток евтрофікаційних процесів та вторинне забруднення важкими металами як наслідки антропогенного впливу на Бузький лиман / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Матеріали доповідей VII Міжнародної XVIII Традиційної науково-практичної конференції присвяченої

пам'яті професора Плахотника В.М. «Екологічний інтелект-2012». – Дніпропетровськ: ДНУЗТ, 2012. – С. 236.

473. Курцхалия И.С. Разработка технологического процесса очистки сточной воды гальванического производства / И.С. Курцхалия и др. – Изв. АН Грузии. Сер. хим. – 2005. – № 1–2. – С. 24–29.

474. Bosso S.T. Envaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite / S.T. Bosso, I. Enzweiler. // Water Res. – 2002. – № 9. – Pp. 4795–4800.

475. Макаренко І.М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ «КПУ» серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2014. – №1 (12). – С. 54–59.

476. Гомеля Н.Д. Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблій, Ю.В. Носачова// Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4 – С. 55–58.

477. Шаблій Т.О. Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем / Т.О. Шаблій // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 3/8 (45) – С. 10–13.

478. Гриценко О.М. Структурні характеристики хімічно відновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О.М. Гриценко, А.В. Гайдук, Х.Я. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Збірник наукових праць. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С. 351–357.

479. Донченко М.І. Електрохімічне осадження нікелю із сірчаноокислих елюатів, утворених при регенерації катіонітів / М.І. Донченко, Р.М. Редько, С.Ю. Коваленко // Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних і стічних вод: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, 30 травня 2007 м. Київ.– Київ: Товариство „Знання України”, 2007. – С. 69–72.

480. Гомеля М.Д. Електрохімічне вилучення іонів нікелю з нейтральних та кислих регенераційних розчинів / Гомеля М.Д., Омельчук Ю.А., Глушко О.В., Камаєв В.С. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 6/6(54). – С. 26–29.

481. Трус І.М. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати / І.М. Трус, В.М. Грабітченко, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. - № 416(64). – С. 10–13.

482. Трус І.М. Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію / І.М. Трус, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/6(65). – С. 20–23.

483. ЭМ–технология – биотехнология 21 века. Сборник материалов по практическому применению препарата «Байкал ЭМ-1» / [Авт-сост. Сухаме-ра С.А.]. – Алматы, 2006. – 524 с.

484. Fleming O.D. Biological Safety: Principles and Practices / O.D. Fleming, D.L. Hunt. – Washington: ASM Press, 2006. – 622 p.

485. Azab M.S. EM treatments of odor, waste water, and environmental problems / M.S. Azab, T. Higa, N. Chinen. – Okinawa: College of Agriculture, University of Ryukyus, 1998 – 30 p.

486. Засеева Д.А. Опыт обработки сточных вод с помощью эффективных микроорганизмов в Японии / Д.А. Засеева, А.М. Елисеев // Надежда Планеты. – 2001. – № 3. – С. 13–15.

487. Костенко Т.А. Ремедиация нефтезагрязненных почв с помощью препарата «Тамир» / Т.А. Костенко, В.К. Костенко // Биологические препараты. Сельское хозяйство. Экология: Практика применения. – 2008. – С. 86–87.

488. Valarini P.J. Avaliação das propriedades do solo após a incorporação da matéria orgânica e microrganismos-EM / P.J. Valarini; M.C. Díaz Alvarez; J.M. Gascó; F. Guerrero; H. Tokeshi // Revista Brasileira de Ciência do Solo. - Vol. 27, № 3. – Pp. 203–211.

489. Kurihara H. Water quality of reusing waste water / H. Kurihara // Jour. of Japan Sewage Works Association. – 1990. – № 27 – Pp. 38–44.
490. Emad A. Shalaby. Prospects of effective microorganisms technology in wastes treatment in Egypt /A. Shalaby Emad // Asian Pac. J. Trop Biomed. – 2011. – Jun; 1(3). – Pp. 243–248.
491. Azab M.S. Waste-waste treatment technology and environmental management using sawdust bio-mixture / M.S. Azab // JTUSCI. – 2008. – № 1. – Pp. 12–23.
492. Zhao X. Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms / X. Zhao, Y. Wang, W. Ye, A.G.L. Borthwick, J. Ni // Proc Bioch. – 2006. – 41(7). – Pp. 1475–1483.
493. Javaid A. Foliar application of effective microorganisms on pea as an alternative fertilizer / A. Javaid // Agronomy Sustainable Dev. – 2006. – № 26. – Pp. 257–262.
494. Sangakkara U.R. The technology of effective microorganisms – case studies of application / U.R. Sangakkara // Research Activities Cirencester, UK: Royal Agricultural College, Cirencester, 2002. – 64 p.
495. Khaliq A. Effects of integrated use of organic and inorganic nutrient sources with effective microorganisms (EM) on seed cotton yield in Pakistan / A. Khaliq, M.K. Abbasi, T. Hussain // Biores Tech. – 2006. – V. 97. – Pp. 967–972.
496. El-Sherbiny M. Aerobic biodegradability of Egyptian domestic sewage / M. El-Sherbiny, A. Al-Sarawey, T. Elmitwalli // Journal of Environmental Science and Health, Part A. – V. 38, № 10. – 2003. – Pp. 204–212.
497. Ibrahim G.E.A. Comparative study to evaluate different technologies for sewage treatment in rural areas in Egypt / G.E.A. Ibrahim // Alexandria, Egypt: High Institute of Public Health, Alexandria University. – 1995. – Pp. 39–43.
498. Daiss N. Changes in postharvest quality of Swiss chard grown using 3 organic preharvest treatments / N. Daiss, M.G. Lobo, M. Gonzalez // J. Food Sci. – 2008. – 73(6). – Pp. 314–320.

499. Myint L. Development of biological control of *Ralstonia solanacearum* through antagonistic microbial populations. / L. Myint, S.L. Ranamukhaarachchi // Int. J. Agriculture Biol. – 2006. – 8(5). – Pp. 657–660.

500. Abdel-Megeed A. Bioremediation of dimethoate by effective microorganisms in Egyptian contaminant water / A. Abdel-Megeed, F.A. El-Nakieb // J. Applied Sci. Res. – 2008. – № 4. – Pp. 1–10.

501. Daiss N. The effect of three organic pre-harvest treatments on Swiss Chard (*Beta vulgaris* L., *Var. cycla* L.) quality / N. Daiss, M.G. Lobo, A.R. Socorro, U. Bruckner, J. Heller, M. Gonzales // European Food Res Technol. – 2008. – № 226(3). – P. 345–353.

502. Zhou S. Damage to DNA of effective microorganisms by heavy metals: Impact on wastewater treatment / S. Zhou, C. Wei, C. Liao, H. Wu // J. Environmental Sciences. – 2008. – № 20(12). – Pp. 1514–1518.

503. Ковальчук В.А. Біотехнологія очистки стічних вод підприємств харчової промисловості / В.А. Ковальчук, О.В. Ковальчук, В.І. Самелюк // Коммунальное хозяйство городов. – 2010. – № 93. – С. 182–187.

504. Ковальчук В.А. Сооружения для предварительной и глубокой очистки сточных вод пищевых предприятий / В.А. Ковальчук // Вода Magazine. – 2010. – № 7 (35). – С. 10–14.

505. Чурикова В.В. Основы микробиологии и вирусологии: уч. пос. / В.В. Чурикова, Д.П. Викторov. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1994. – 280 с.

506. Блинов В.А. Биологическое действие эффективных микроорганизмов. / В.А. Блинов, С.Н. Буршина, Е.А. Шапулина // Биологические препараты. Сельское хозяйство. Экология: практика применения. – 2008. – №7. – С. 30–31.

507. Luesk G.W. A growing interest in waste water plants / G.W. Luesk // Waste Age. – 1999. – № 6. – Pp. 87–92.

508. Dhote S. Water quality improvements through macrophytes – A review / S. Dhote, S. Dixit // Environmental Monitoring and Assessment. – 2009. – Pp. 149–153.

509. Heidmann T. Heidmann Torsten Reinigung industrieller Abwaasser durch chemisch biologische Verfahren / T. Heidmann, A. Henke Gustav // WLB: Wasser Luft und Boden. – 1990. – № 1–2. – Pp. 26–27.

510. Чорний С.Г. Морське узбережжя Херсонщини. [Електронний ресурс] / С.Г. Чорний // Натураліст. Режим доступу: <http://proeco.visti.net/naturalist/ecology/sshl>.

511. ДСТУ 4247:20003. Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності (СЕС L–33–А–93, NEQ). – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 14 с.

512. Austin B. Numerical taxonomy and ecology of petroleum-degrading bacteria / B. Austin, J.J. Calomiris, J.D. Walker, R.R. Colwell // Appl. Environ. Microbiol. – 1977. – Vol. 34. – Pp. 60–68.

513. Андерсон Р.К. Использование микробиологического метода для очистки нефтезагрязненных почв / Р.К. Андерсон, Ф.Я. Багаутдинов, Т.Ф. Бойко и др. // Интродукция микроорганизмов в окружающую среду. Тез. докл. конференции. Москва 17–19 мая 1994 г. – Пущино: ОНТИ НЦБИ РАН, 1994. – С. 10.

514. Гвоздяк П.И. Очистка промышленных сточных вод прикрепленными микроорганизмами / П.И. Гвоздяк, Г.Н. Дмитренко, Н.И. Куликов // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, № 1. – С. 64–68.

515. Podorvan N.I. Removal of phosphorus compounds from waste water / N.I. Podorvan, L.I. Globa, N.I. Kulikov, P.I.Gvozdyak // Journal of water Chemistry and Technology. – 2004. – Vol. 26, № 6. – Pp. 44–54.

516. Прокопчук О.І. Фосфати у водних екосистемах / О.І. Прокопчук, В.В. Грубінко // Наук. зап. Терноп. нац. ун-ту ім. В. Гнатюка. Сер. Біол. – Тернопіль: ТНПУ, 2013. – 3(56) – С. 78–85.

517. Piatek K.B. Sources of nitrate in snowmelt discharge: evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate / Kathryn B. Piatek, Myron J. Mitchell, Steven R. Silva, Carol Kendal // Water, Air, and Soil Pollut. – 2005. – Vol. 165, № 1–4. – Pp. 13–35.

518. Singleton Michael J. Tracking sources of unsaturated zone and groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen stable isotopes at the Hanford Site, Washington / Michael J. Singleton, Katharine N. Woods, Mark E. Conrad, Donald J. Depaolo, P. Evan Dresel // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, № 10. – Pp. 3563–3570.

519. Menkouchi Sahli M. A. Technical optimization of nitrate removal from ground water by electrodialysis using a pilot plant / Sahli M. A. Menkouchi, M. Tahaikt, I. Achary, M. Taky, F. Alhanouni, M. Hafsi, M. Elmghari, A. Ellmidaouia // Desalination – 2004. – № 10. – P. 359.

520. Dils R. Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue? [Електронний ресурс] / R. Dils, S. Leaf, R. Robinson, N. Sweet // Environment Agency. CEER. – 2001. – Режим доступу: <http://www.nhm.ac.uk/researchcuratoin/projects/phosphate-recovery/Norwijkerhout/Sweet0204.doc>.

521. Grady Jr C.L. Biological wastewater treatment / C.L. Grady Jr, G.T. Daigger, N. G. Love, C. D. Filipe // CRC press, 2011. – 962 p.

522. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Ясен, Э. Арван – М.: Мир, 2009. – 480 с.

523. Malovanyu A. Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process Desalination / A. Malovanyu, H. Sakalova, Y. Yatchyshyn, E. Plaza, M. Malovanyu – 2013. – Vol. 329 – Pp. 93–102.

524. Грабітченко В.М. Очищення високомінералізованих вод / В.М. Грабітченко, І.М. Трус, М. Д.Гомеля // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 31–36.

525. Гомеля М.Д. Оцінка впливу хлоридів на іонообмінне очищення води від нітратів / М.Д. Гомеля, В.М. Грабітченко, І.М. Трус // Екологія и промышленность. – 2015. – № 1 (45). – С. 61–65.

526. Fengguo X. Present and prospect of the removal of phosphorus from wastewater chemically / TIANJIN, 2003. – 23(5). – Pp. 18–20.

527. Öztürk N. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto

various materials / Neşe Öztürk, Ennil T. Bektaş // J. Hazardous Mater. – 2004. – 112, № 1–2. – Pp. 15–162.

528. Гончарук В.В. Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, В.О. Осипенко, Д.Д. Кучерук, В. З. Швиденко // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – № 3. – С. 194–199.

529. Гончарук В.В. Очистка воды от нитратов методом обратного осмоса низкого давления / В.В. Гончарук, В.О. Осипенко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2013. – № 3. – С. 125–131.

530. Иевлева О.С. Влияние низкомолекулярных аминов на извлечение нитратов методом нанофильтрации / О.С. Иевлева, В.П. Бадеха, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 438–447.

531. Семинская О.О. Основные закономерности обратноосмотического дефосфотирования воды / О.О. Семинская, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 67–76.

532. Baker R.W. Membrane technology and applications / R.W. Backer – WILEY, Third ed, 2012. – 588 p.

533. Polatides C. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis / C. Polatides, M. Dortsiou, G. Kyriacou // Electrochim. acta. – 2005. – 50, № 25–26. – Pp. 5237–5241.

534. Медянцева Д.Г. Электродиализ нитратных растворов / Д.Г. Медянцева, С.В. Шинкина // Изв. Вузов Сев. Кав. регион. Естеств. Н. – 2008. – Спец. вып. – С. 94–97, 136.

535. Осипенко В.О. Электродиализная очистка солоноватых вод от нитратов с получением аммонийных удобрений / В.О. Осипенко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2015. – 37. – № 1. – С. 75–84.

536. Трус И.Н. Разделение хлоридов и сульфатов при ионообменном обезсолевании воды / И.Н. Трус, Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблій // Металургическая и горнорудная промышленность. – 2014. – № 5. – С. 119–122.

537. Лозовский А.В. Исследование фотокаталитической активности

Ag/TiO₂ катализаторов реакции восстановления нитрат-ионов в водных средах / А. В. Лозовский, И. В. Столярова, Р. В. Приходько, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 631–642.

538. Кучерик Г.В. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ–17–8 / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2/11, № 62. – С. 35–38.

539. Bhuiyan M.I.H. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: A sustainable approach / M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, F.A. Korch // Water Science and Technology. – 2008. – 57. – Pp. 175–181.

540. Грабітченко В.М. Розділення сульфатів і нітратів під час іонообмінного знесолення води / В.М. Грабітченко, І.М. Трус, М.Д. Гомеля // Вісник Національного технічного університету «КПІ». – 2014. – № 2(13). – С. 72–75.

ДОДАТОК А

РЕЗУЛЬТАТИ МАТЕМАТИЧНОЇ ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ

Таблиця А1 – Результати математичної обробки даних методом варіативної статистики

Номер табл.(рис)	Величина що	Одиниці вимі- рювання	ΔX	E, %
1	2	3	4	5
Рис. 3.15	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,425	1,513
Рис. 3.16	C _{Fe}	мг/дм ³	0,142	0,379
Рис. 3.17	ХСК	мг О ₂ /дм ³	0,647	1,815
Табл. 4.3	Каламутність	мг/дм ³	0,534	1,251
	C _{Fe}	мг/дм ³	0,005	0,212
	C _{Al}	мг/дм ³	0,006	0,215
Табл. 4.4	Каламутність	мг/дм ³	0,654	1,725
	C _{Fe}	мг/дм ³	0,004	0,195
	C _{Al}	мг/дм ³	0,005	0,215
Рис. 4.1	Кольоровість	градХКШ	0,987	2,415
Рис. 4.2	Кольоровість	градХКШ	0,847	2,175
Рис. 4.3	C _{Fe}	мг/дм ³	0,003	0,175
	C _{Al}	мг/дм ³	0,005	0,184
Рис. 4.4	Каламутність	мг/дм ³	0,735	2,144
Табл. 4.5	Каламутність	мг/дм ³	0,637	1,745
	Кольоровість	градХКШ	1,215	2,345
	C _{Fe}	мг/дм ³	0,004	0,147
	C _{Al}	мг/дм ³	0,003	0,137
Рис. 4.5	Кольоровість	градХКШ	0,985	2,112
Рис. 4.6	Каламутність	мг/дм ³	0,452	1,342
Рис. 4.7	Каламутність	мг/дм ³	0,541	1,544
Рис. 4.8	Кольоровість	градПКШ	0,974	2,151
Рис. 4.9	Кольоровість	градПКШ	0,859	1,949
Табл. 4.8	Ж	мг-екв/дм ³	0,608	0,417
Табл. 4.11	Ж	мг-екв/дм ³	0,152	2,113
Табл. 4.12	Ж	мг-екв/дм ³	0,017	0,215
Табл. 4.13	Ж	мг-екв/дм ³	0,011	0,345
Табл. 4.14	R _{pClp}	кОм	0,009	0,217
Табл. 4.15	Ж	мг-екв/дм ³	0,012	0,424

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 4.12	Ж	мг-екв/дм ³	0,011	0,215
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,010	0,189
	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,008	0,210
Рис. 4.13	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,009	0,315
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,008	0,201
	Ж	мг-екв/дм ³	0,010	0,275
Рис. 4.14	Ж	мг-екв/дм ³	0,012	0,345
Рис. 4.15	Ж	мг-екв/дм ³	0,011	0,274
Рис. 4.16	Ж	мг-екв/дм ³	0,015	0,794
	[SO ₄ ²⁻]	мг-екв/дм ³	0,370	3,280
Рис. 4.18	Ж	мг-екв/дм ³	0,011	0,217
	[SO ₄ ²⁻]	мг-екв/дм ³	0,250	2,480
Рис. 4.19	Л	мг-екв/дм ³	0,018	0,438
Рис. 4.20	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	1,900	4,150
	[Cl ⁻]	мг/дм ³	2,700	5,250
Рис. 4.21	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,448	0,745
	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,524	0,843
	[Ж]	мг-екв/дм ³	0,012	0,415
Табл. 5.1; 5.2; 5.3; 5.4	C _{Zn}	мг/дм ³	0,001	2,740
	C _{Ni}	мг/дм ³	0,002	3,450
	C _{Fe}	мг/дм ³	0,001	2,830
	C _{Mn}	мг/дм ³	0,001	3,415
	C _{Pb}	мг/дм ³	0,002	4,515
	C _{Cu}	мг/дм ³	0,001	2,511
	C _{Cr}	мг/дм ³	0,001	3,412
Табл. 5.5	C _{Pb}	мг/дм ³	0,002	2,743
	C _{Mn}	мг/дм ³	0,001	2,572
	C _{Ni}	мг/дм ³	0,001	3,841
	C _{Cu}	мг/дм ³	0,002	4,520
Рис. 5.16	C _{Cd}	мг/дм ³	0,015	0,745
	C _{Cu}	мг/дм ³	0,012	0,546
	C _{Ni}	мг/дм ³	0,011	0,475
	C _{Zn}	мг/дм ³	0,014	0,675
Рис. 5.17	C _{Cd}	мг/дм ³	0,013	0,624
	C _{Cu}	мг/дм ³	0,015	0,425
	C _{Ni}	мг/дм ³	0,012	0,487
	C _{Zn}	мг/дм ³	0,011	0,584
Рис. 5.18	C _{Cu}	мг/дм ³	0,014	0,635
Рис. 5.20	C _{Cu}	мг/дм ³	0,012	0,487
	Ж	мг-екв/дм ³	0,020	0,844

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 5.21	Ж	мг-екв/дм ³	0,018	0,745
	C _{Cu}	мг/дм ³	0,011	0,434
Рис. 5.22	C _{Cu}	мг/дм ³	0,010	0,375
Рис. 5.23	C _{Cu}	мг/дм ³	0,009	0,304
	C _{Zn}	мг/дм ³	0,008	0,295
	C _{Cd}	мг/дм ³	0,004	0,451
	C _{Ni}	мг/дм ³	0,010	0,432
Рис. 5.28	C _{Cd}	мг/дм ³	0,011	0,547
Рис. 5.29	C _{Ni}	мг/дм ³	0,009	1,345
Рис. 5.30	C _{Zn}	мг/дм ³	0,011	0,546
Рис. 5.31	C _{Cu}	мг/дм ³	0,009	0,279
Рис. 5.34	C _{Cu}	мг/дм ³	0,012	0,478
Рис. 5.36	C _{Cu}	мг/дм ³	0,011	0,379
	Ж	мг- екв/дм ³	0,021	0,955
Рис. 5.37	C _{Cd}	мг/дм ³	0,015	0,524
	I	A	0,012	0,947
Рис. 5.38	K	мг- екв/дм ³	0,047	1,544
Табл. 5.14	C _{Cu}	мг/дм ³	0,109	1,325
	K	мг- екв/дм ³	0,051	1,724
Табл. 5.15	C _{Cu}	мг/дм ³	0,101	1,515
	K	мг- екв/дм ³	0,051	2,115
Табл. 5.16	C _{Cd}	мг/дм ³	0,115	1,745
	K	мг- екв/дм ³	0,047	2,019
Табл. 5.17	C _{Zn}	мг/дм ³	0,546	2,349
	K	мг- екв/дм ³	0,063	3,545
Табл. 5.19	C _{Ni}	мг/дм ³	0,321	3,451
	K	мг- екв/дм ³	0,075	4,151
Рис. 5.41	C _{Cu}	мг- екв/дм ³	0,054	2,421
Рис. 5.43	C _{Zn}	мг- екв/дм ³	0,037	2,115
Рис. 5.44	K	мг- екв/дм ³	0,021	1,935
Рис. 5.46	C _{Ni}	мг- екв/дм ³	0,042	2,495
Рис. 5.47	K	мг- екв/дм ³	0,019	1,845
Рис. 5.49	C _{Zn}	мг- екв/дм ³	0,043	2,547
	C _{Cd}	мг- екв/дм ³	0,040	2,429
	K	мг- екв/дм ³	0,020	1,895

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 5.51	C_{Cd}	мг- екв/дм ³	0,042	2,483
	K	мг- екв/дм ³	0,021	1,956
Рис. 5.52	C_{Cd}	мг- екв/дм ³	0,039	2,185
	K	мг- екв/дм ³	0,020	1,879
Табл. 6.1	C_{O_2}	мг/дм ³	0,105	4,391
	$N_{заг.}$	мг/дм ³	0,095	3,857
	$N_{орг.}$	мг/дм ³	0,102	4,287
	$N_{O_3}^-$	мг/дм ³	0,075	2,874
	$N_{O_2}^-$	мг/дм ³	0,015	1,545
	BCK_5	мг/дм ³	0,054	3,491
Табл. 6.3	C_{O_2}	мг/дм ³	0,097	4,125
	$N_{заг.}$	мг/дм ³	0,101	3,985
	$N_{орг.}$	мг/дм ³	0,096	4,115
	$N_{O_3}^-$	мг/дм ³	0,069	2,795
	$N_{O_2}^-$	мг/дм ³	0,009	1,544
	BCK_5	мг/дм ³	0,045	3,252
Табл. 6.4	C_{O_2}	мг/дм ³	0,087	3,989
	$N_{заг.}$	мг/дм ³	0,093	4,050
	$N_{орг.}$	мг/дм ³	0,096	4,270
	$N_{O_3}^-$	мг/дм ³	0,050	2,547
	$N_{O_2}^-$	мг/дм ³	0,010	1,495
	BCK_5	мг/дм ³	0,048	3,544
Табл. 6.6	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,527	3,499
	Сухий залишок	мг/дм ³	2,354	5,787
	C_{O_2}	мг/дм ³	0,059	2,435
	BCK	мгO ₂ /дм ³	0,067	3,494
	XCK	мгO ₂ /дм ³	0,021	2,145
	$C_{NH_4}^+$	мг/дм ³	0,011	1,545
	$C_{PO_3}^{3-}$	мг/дм ³	0,015	2,124
	$C_{жирів}$	мг/дм ³	0,120	6,47
	$C_{Fe_{заг.}}$	мг/дм ³	0,029	3,491
Табл. 6.7	Кольоровість	град ПКШ	1,521	7,845
	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,241	3,121
	$C_{NO_3}^-$	мг/дм ³	0,051	2,895
	$C_{NO_2}^-$	мг/дм ³	0,008	1,347
	$C_{NH_4}^-$	мг/дм ³	0,012	1,675
	$C_{N_{заг.}}$	мг/дм ³	0,085	3,848

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Табл. 6.7	C_{O_2}	мг/дм ³	0,091	4,015
	БСК _{повн.}	мгО ₂ /дм ³	0,038	3,112
	ХСК _{повн.}	мгО ₂ /дм ³	0,042	3,427
	C_{Cl^-}	мг/дм ³	0,852	4,985
	$C_{SO_4^{2-}}$	мг/дм ³	1,342	7,498
	$C_{Fe_{заг.}}$	мг/дм ³	0,101	4,251
Табл. 6.8	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,434	5,491
	C_{O_2}	мг/дм ³	0,045	2,827
	БСК	мг/дм ³	0,069	3,645
	ХСК	мг/дм ³	0,043	2,945
	$C_{NH_4^+}$	мг/дм ³	0,011	1,642
	$C_{NO_3^-}$	мг/дм ³	0,048	3,112
	$C_{NO_2^-}$	мг/дм ³	0,011	1,521
	C_{Cl^-}	мг/дм ³	0,944	1,121
	$C_{PO_4^{3-}}$	мг/дм ³	0,017	2,845
	$C_{Fe_{заг.}}$	мг/дм ³	0,025	3,492
Табл. 6.9	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,541	4,251
	C_{O_2}	мг/дм ³	0,085	3,892
	БСК ₅	мгО ₂ /дм ³	0,045	3,543
	ХСК	мгО ₂ /дм ³	0,047	3,721
	$C_{NH_4^+}$	мг/дм ³	0,011	1,544
	C_{Cl^-}	мг/дм ³	0,911	5,212
	$C_{SO_4^{2-}}$	мг/дм ³	1,512	7,842
	$C_{PO_4^{3-}}$	мг/дм ³	0,018	3,095
	$C_{Fe_{заг.}}$	мг/дм ³	0,075	2,429
	Л	мг- екв/дм ³	0,015	4,859
Табл. 6.10	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,342	4,115
	C_{O_2}	мг/дм ³	0,078	3,784
	БСК	мг/дм ³	0,041	3,427
	ХСК	мг/дм ³	0,039	3,324
	$C_{NH_4^+}$	мг/дм ³	0,009	2,327
	$C_{NO_3^-}$	мг/дм ³	0,045	3,055
	$C_{NO_2^-}$	мг/дм ³	0,010	1,520
	C_{Cl^-}	мг/дм ³	1,151	6,237
	$C_{SO_4^{2-}}$	мг/дм ³	1,271	7,375

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Табл. 6.11	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,342	4,151
	C_{O_2}	мг/дм ³	0,090	3,415
	БСК	мг/дм ³	0,049	4,151
	ХСК	мг/дм ³	0,043	3,511
	$C_{NH_4}^+$	мг/дм ³	0,009	1,425
	$C_{NO_3}^-$	мг/дм ³	0,042	3,127
	$C_{NO_2}^-$	мг/дм ³	0,011	1,640
	C_{Cl}^-	мг/дм ³	1,053	6,549
	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	1,315	6,944
Табл. 6.12	$C_{NH_4}^+$	мг/дм ³	0,009	1,647
	$C_{NO_3}^-$	мг/дм ³	0,045	3,154
	$C_{NO_2}^-$	мг/дм ³	0,011	1,537
	C_{Cl}^-	мг/дм ³	1,015	5,837
	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	1,315	6,358
	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,012	3,217
	ХСК	мгО ₂ /дм ³	0,041	3,845
Табл. 6.13	NH_4^+	мг/дм ³	0,011	1,721
	$C_{NO_3}^-$	мг/дм ³	0,042	3,052
	$C_{NO_2}^-$	мг/дм ³	0,010	1,432
	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	1,351	6,275
	C_{Cl}^-	мг/дм ³	0,985	5,527
	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,015	3,315
	ХСК	мгО ₂ /дм ³	0,045	3,999
Табл. 6.16	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,725	6,315
	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,021	4,625
	$C_{Fe_{заг.}}$	мг/дм ³	0,064	2,195
	$C_{NO_3}^-$	мг/дм ³	0,044	3,156
	$C_{NO_2}^-$	мг/дм ³	0,008	1,315
	ХСК	мг/дм ³	0,047	3,897
	$C_{NH_4}^+$	мг/дм ³	0,010	1,431
	C_{Cl}^-	мг/дм ³	0,987	5,434
	БСК ₅	мгО ₂ /дм ³	0,047	4,255
	$C_{SO_4}^{2-}$	мгО ₂ /дм ³	1,420	7,011
Рис. 6.13	ХСК	мгО ₂ /дм ³	0,041	3,858
	БСК	мгО ₂ /дм ³	0,045	1,215
	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,524	5,837

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Табл. 6.17	C_{O_2}	мг/дм ³	0,087	3,944
	$C_{з.р.}$	мг/дм ³	1,342	4,355
	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,015	2,947
	C_{Fe}	мг/дм ³	0,075	
	NH_3	мг/дм ³		
	C_{Cl}^{-}	мг/дм ³	1,025	5,824
1	2	3	4	5
Табл. 6.17	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	1,359	6,331
	ХСК	мгО ₂ /дм ³	0,039	3,542
	БСК	мгО ₂ /дм ³	0,044	3,784
Рис. 7.1	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,038	2,975
	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	1,125	5,044
Рис. 7.2	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,041	3,124
Рис. 7.3	Ж	мг- екв/дм ³	0,052	2,515
	Л	мг- екв/дм ³	0,032	2,310
Рис. 7.4	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,041	3,524
Рис. 7.5	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,046	4,115
Рис. 7.6	$C_{NH_4}^{+}$	мг/дм ³	0,011	1,215
	К	мг- екв/дм ³	0,044	3,215
Рис. 7.7	$C_{NH_4}^{+}$	мг/дм ³	0,009	1,151
	К	мг- екв/дм ³	0,047	3,751
Рис. 7.8	$C_{NH_4}^{+}$	мг/дм ³	0,011	1,254
	К	мг- екв/дм ³	0,051	3,845
Рис. 7.9	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,041	3,524
Рис. 7.10	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,051	4,421
Рис. 7.11	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,037	3,215
	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	0,895	5,425
Рис. 7.12	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	0,798	5,142
	$C_{NO_3}^{2-}$	мг/дм ³	0,038	3,321
Рис. 7.13	$C_{NO_3}^{2-}$	мг/дм ³	0,039	3,421
Рис. 7.14	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,021	3,521
	C_{Cl}^{-}	мг/дм ³	0,521	4,715
Рис. 7.15	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,024	3,485
	C_{Cl}^{-}	мг/дм ³	0,623	4,895
	Л	мг- екв/дм ³	0,039	4,525

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 7.16	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,022	3,917
	C_{Cl}^{-}	мг/дм ³	0,721	9,121
	Ж	мг- екв/дм ³	0,045	4,857
Рис. 7.18	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,021	3,715
	C_{Cl}^{-}	мг/дм ³	0,632	4,950
	Л	мг- екв/дм ³	0,052	5,131
Рис. 7.19	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,019	3,243
	C_{Cl}^{-}	мг/дм ³	0,511	4,859
Рис. 7.20	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,018	3,251
	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,049	4,321
	$C_{SO_4}^{2-}$	мг/дм ³	0,887	5,524
Рис. 7.21	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,017	3,517
	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,045	4,122
Рис. 7.22	$C_{PO_4}^{3-}$	мг/дм ³	0,020	3,715
	$C_{NO_3}^{-}$	мг/дм ³	0,044	4,221

ДОДАТОК Б

Таблиця Б-1 - Математична обробка графічних матеріалів

Рисунок	Крива	Рівняння	R ²
1	2	3	4
4.1	1	$y = 2,4461x^3 - 38,124x^2 + 139,43x + 142,39$	0,945
	2	$y = 0,042x^6 - 1,2887x^5 + 15,461x^4 - 91,042x^3 + 266,6x^2 - 339,29x + 399,11$	0,931
	3	$y = 0,1886x^6 - 5,749x^5 + 67,811x^4 - 387,24x^3 + 1092,6x^2 - 1413x + 894,67$	0,992
	4	$y = -0,1699x^4 + 5,703x^3 - 59,043x^2 + 192,92x + 103,67$	0,951
4.2	1	$y = 0,1295x^4 - 3,3391x^3 + 31,122x^2 - 130,24x + 239,5$	0,980
	2	$y = -0,1145x^6 + 3,6682x^5 - 46,348x^4 + 291,22x^3 - 934,78x^2 + 1370,1x - 549,11$	0,985
	3	$y = -0,0553x^5 + 1,6434x^4 - 18,566x^3 + 98,927x^2 - 256,12x + 306,98$	0,987
	4	$y = 190,59e^{-0,392x}$	0,958
	5	$y = -0,0036x^3 + 0,0389x^2 - 0,2359x + 7,7967$	0,994
	6	$y = 7,8129e^{-0,023x}$	0,963
	7	$y = 7,8947e^{-0,028x}$	0,983
	8	$y = 7,8048e^{-0,018x}$	0,962
4.4	1	$y = 0,2675x^4 - 5,1191x^3 + 32,032x^2 - 81,074x + 151,43$	0,994
	2	$y = -0,1575x^4 + 3,1102x^3 - 22,238x^2 + 57,497x + 59,502$	0,979
	3	$y = 0,0438x^4 - 1,0142x^3 + 7,238x^2 - 28,58x + 118,61$	0,982
	4	$y = 0,2231x^4 - 4,6573x^3 + 34,525x^2 - 107,89x + 126,31$	0,989
	5	$y = -0,0791x^5 + 2,0321x^4 - 20,022x^3 + 93,805x^2 - 207,91x + 181,2$	0,996
	6	$y = 0,035x^6 - 1,0481x^5 + 12,606x^4 - 77,586x^3 + 256,44x^2 - 430,12x + 288,85$	1,0
4.5	1	$y = -0,4596x^3 + 3,5498x^2 - 11,276x + 153,93$	0,998
	2	$y = -0,1417x^5 + 2,7784x^4 - 19,121x^3 + 53,896x^2 - 65,563x + 172,75$	0,994
	3	$y = 0,1714x^4 - 3,7595x^3 + 27,313x^2 - 86,779x + 207,73$	0,992
	4	$y = 0,0569x^6 - 1,7407x^5 + 21,35x^4 - 133,7x^3 + 448,08x^2 - 761,07x + 551$	1,0
	5	$y = -0,134x^5 + 3,4254x^4 - 33,674x^3 + 159,16x^2 - 365,94x + 361$	0,999
	6	$y = -0,1651x^5 + 4,2584x^4 - 42,171x^3 + 199,37x^2 - 449,62x + 412$	0,997

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
4.5	7	$y = 0,1727x^4 - 2,4237x^3 + 8,6197x^2 - 13,089x + 111,37$	0,972
	8	$y = -0,1238x^5 + 3,2021x^4 - 32,047x^3 + 154,26x^2 - 356,63x + 330,78$	0,999
4.6	1	$y = 0,284x^2 - 5,8475x + 58,616$	0,983
	2	$y = 0,0048x^3 + 0,1452x^2 - 4,6362x + 39,959$	0,989
4.7	1	$y = 0,4484x^2 - 9,3801x + 60$	0,990
	2	$y = 0,3095x^2 - 6,7105x + 42,302$	0,980
4.8	1	$y = 0,7565x^2 - 18,647x + 161,1$	0,970
	2	$y = 0,6667x^2 - 16,667x + 111$	0,983
4.9	1	$y = -0,2249x^3 + 6,0589x^2 - 55,1x + 190,35$	0,999
	2	$y = 0,1902x^2 - 10,21x + 99,515$	0,996
4.12	1	$y = 0,0003x^4 - 0,0138x^3 + 0,2329x^2 - 1,0726x + 1,1656$	0,948
	2	$y = 0,0002x^5 - 0,0094x^4 + 0,1527x^3 - 0,9394x^2 + 2,1919x - 1,4857$	0,988
	3	$y = -2E-05x^6 + 0,0012x^5 - 0,0343x^4 + 0,435x^3 - 2,4117x^2 + 5,4042x - 3,6106$	0,988
4.13	1	$y = 4E-05x^5 - 0,0019x^4 + 0,0283x^3 - 0,1271x^2 + 0,103x + 0,0993$	0,976
	2	$y = -0,0003x^4 + 0,007x^3 + 0,0169x^2 - 0,3359x + 0,5006$	0,989
	3	$y = 8E-05x^5 - 0,0046x^4 + 0,0799x^3 - 0,4666x^2 + 0,9098x - 0,4398$	0,991
	4	$y = -2E-05x^5 + 0,0008x^4 - 0,0048x^3 + 0,0052x^2 + 0,0644x - 0,1276$	0,989
4.20	1	$y = -0,0034x^6 + 0,1734x^5 - 3,4297x^4 + 33,415x^3 - 165,56x^2 + 377,5x - 235,59$	0,850
	2	$y = -0,0065x^6 + 0,3368x^5 - 6,8586x^4 + 68,756x^3 - 346,89x^2 + 780,94x - 486,31$	0,891
	3	$y = -0,0102x^6 + 0,525x^5 - 10,556x^4 + 104,45x^3 - 521,61x^2 + 1174,2x - 730,71$	0,872
	4	$y = -0,003x^4 + 0,3941x^3 - 10,455x^2 + 99,069x - 105,13$	0,960
4.21	1	$y = -0,0235x^3 + 0,5296x^2 - 2,0696x + 1,8441$	0,998
	2	$y = -0,0007x^5 + 0,0305x^4 - 0,4698x^3 + 3,0256x^2 - 6,3381x + 4,1155$	0,944
	3	$y = 0,0126x^3 - 0,1752x^2 + 0,8128x - 0,8227$	0,986
	4	$y = -0,0013x^5 + 0,0552x^4 - 0,8661x^3 + 5,8482x^2 - 14,369x + 9,8682$	0,898
	5	$y = -0,0013x^5 + 0,0576x^4 - 0,9113x^3 + 6,1459x^2 - 14,983x + 10,245$	0,924
4.22	1	$y = 0,207x^3 - 4,073x^2 + 11,888x + 91,747$	1,0

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
	2	$y = 0,0489x^5 - 1,5826x^4 + 18,717x^3 - 96,001x^2 + 183,36x - 23,012$	0,958
	3	$y = -0,0099x^4 - 0,0473x^3 + 1,6987x^2 - 9,8305x + 108,36$	0,989
	4	$y = 0,0587x^5 - 1,9261x^4 + 23,201x^3 - 122,16x^2 + 244,62x - 45,679$	0,921
	5	$y = 0,0438x^5 - 1,4435x^4 + 17,354x^3 - 90,929x^2 + 180,89x - 7,8455$	0,937
4.23	1	$y = -0,0222x^3 + 0,5112x^2 - 1,995x + 1,7077$	0,973
	2	$y = 0,0014x^4 - 0,049x^3 + 0,5141x^2 - 0,9623x + 1,1174$	0,926
	3	$y = 0,0008x^4 - 0,0375x^3 + 0,5306x^2 - 2,0728x + 2,0617$	0,966
	4	$y = 0,0004x^5 - 0,0204x^4 + 0,3578x^3 - 2,9348x^2 + 11,038x - 7,9962$	0,945
	5	$y = 0,0009x^5 - 0,0374x^4 + 0,5796x^3 - 4,0448x^2 + 13,24x - 9,2378$	0,978
4.24	1	$y = -0,0253x^4 + 0,8061x^3 - 8,806x^2 + 35,417x - 9,6389$	0,950
	2	$y = 0,0025x^5 - 0,1152x^4 + 2,0311x^3 - 16,442x^2 + 56,134x - 24,488$	0,981
	3	$y = 0,0013x^5 - 0,0505x^4 + 0,7559x^3 - 5,1515x^2 + 14,955x - 2,61$	0,925
	4	$y = 0,0002x^5 - 0,0103x^4 + 0,1882x^3 - 1,5729x^2 + 5,5921x + 3,8176$	0,963
4.25	1	$y = -0,0006x^4 + 0,0162x^3 - 0,0404x^2 - 0,168x + 0,4224$	0,990
	2	$y = 0,0004x^5 - 0,0217x^4 + 0,4343x^3 - 4,1492x^2 + 17,634x - 4,5507$	0,945
4.26	1	$y = -0,0015x^6 + 0,1022x^5 - 2,7426x^4 + 35,978x^3 - 234,77x^2 + 665,31x - 448,44$	0,925
	2	$y = 0,0012x^5 - 0,0876x^4 + 2,4851x^3 - 34,266x^2 + 230,73x - 177,66$	0,969
	3	$y = -0,0031x^5 + 0,1825x^4 - 3,8895x^3 + 34,12x^2 - 82,043x + 56,214$	0,982
	4	$y = 0,0053x^5 - 0,3105x^4 + 6,7338x^3 - 66,971x^2 + 298,14x - 204,85$	0,882
	5	$y = -0,0026x^4 + 0,1281x^3 - 2,312x^2 + 18,265x - 15,841$	0,992
5.14	1	$y = 0,0087x^5 - 0,3095x^4 + 3,877x^3 - 19,964x^2 + 41,14x - 25,827$	0,983
	2	$y = -0,0013x^5 + 0,0454x^4 - 0,5362x^3 + 2,7006x^2 - 5,5856x + 3,5566$	0,993
	3	$y = 0,2664x^5 - 6,0527x^4 + 49,408x^3 - 173,4x^2 + 259,19x - 129,73$	0,990
	4	$y = -0,033x^4 + 0,7339x^3 - 4,5878x^2 + 9,8098x - 5,8845$	0,975

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
5.14	5	$y = -0,004x^5 + 0,1146x^4 - 1,0728x^3 + 4,1193x^2 - 6,2584x + 2,9637$	0,987
	6	$y = 0,0051x^5 - 0,2405x^4 + 3,5166x^3 - 19,505x^2 + 41,657x - 26,547$	0,984
	7	$y = 0,0023x^5 - 0,1026x^4 + 1,5378x^3 - 9,161x^2 + 21,206x - 14,43$	0,978
5.15	1	$y = -6E-05x^5 + 0,0025x^4 - 0,0326x^3 + 0,1785x^2 - 0,3936x + 0,3608$	0,983
	2	$y = -9E-05x^5 + 0,0039x^4 - 0,0575x^3 + 0,3619x^2 - 0,9221x + 0,6899$	0,973
	3	$y = -3E-05x^6 + 0,0012x^5 - 0,0156x^4 + 0,0959x^3 - 0,2809x^2 + 0,3693x - 0,164$	0,981
	4	$y = 5E-06x^5 - 0,0001x^4 + 0,0008x^3 + 0,004x^2 - 0,0366x + 0,0678$	0,926
	5	$y = 1E-04x^5 - 0,004x^4 + 0,0572x^3 - 0,3516x^2 + 0,8742x + 1,2591$	0,942
	6	$y = 6E-05x^5 - 0,0026x^4 + 0,039x^3 - 0,2593x^2 + 0,6837x + 1,4309$	0,918
	7	$y = 0,0002x^5 - 0,0075x^4 + 0,0873x^3 - 0,4345x^2 + 0,8845x + 1,3557$	0,974
	8	$y = -1E-04x^5 + 0,0041x^4 - 0,0591x^3 + 0,3198x^2 - 0,6402x + 2,3701$	0,966
5.16	1	$y = 1E-04x^6 - 0,0041x^5 + 0,0675x^4 - 0,5585x^3 + 2,4143x^2 - 4,9569x + 7,8242$	0,951
	2	$y = 0,0037x^4 - 0,1177x^3 + 1,3076x^2 - 5,5251x + 7,5545$	0,931
	3	$y = -0,0003x^5 + 0,0132x^4 - 0,1943x^3 + 1,314x^2 - 3,845x + 3,8855$	0,974
	4	$y = -0,0013x^5 + 0,0484x^4 - 0,6841x^3 + 4,562x^2 - 13,616x + 14,305$	0,972
	5	$y = 0,0004x^6 - 0,0167x^5 + 0,286x^4 - 2,474x^3 + 11,268x^2 - 25,273x + 21,452$	0,987
5.17	1	$y = -0,0392x^4 + 0,8107x^3 - 4,8457x^2 + 10,518x - 6,7425$	0,998
	2	$y = 0,0072x^5 - 0,1564x^4 + 0,8927x^3 + 0,5336x^2 - 8,1406x + 7,4833$	0,967
	3	$y = 0,1351x^5 - 3,051x^4 + 24,819x^3 - 87,341x^2 + 131,05x - 65,763$	0,969
	4	$y = 0,0502x^5 - 1,3324x^4 + 12,477x^3 - 49,213x^2 + 80,753x - 43,083$	0,978
	5	$y = -0,0264x^4 + 0,215x^3 + 1,2733x^2 - 7,3631x + 6,7244$	0,964
	6	$y = 0,0792x^4 - 1,9059x^3 + 14,921x^2 - 36,516x + 24,389$	0,988

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
5.18	1	$y = -8E-06x^5 + 0,0004x^4 - 0,006x^3 + 0,0375x^2 - 0,0805x + 0,0692$	0,998
	2	$y = -2E-08x^5 + 1E-06x^4 - 2E-05x^3 + 0,0002x^2 - 0,0008x + 0,0007$	0,895
	3	$y = -2E-06x^5 + 5E-05x^4 + 0,0007x^3 - 0,0154x^2 + 0,0873x - 0,0768$	0,993
	4	$y = -2E-05x^6 + 0,001x^5 - 0,0258x^4 + 0,2913x^3 - 1,4353x^2 + 2,8584x - 1,6917$	0,987
	5	$y = 5E-05x^5 - 0,0023x^4 + 0,0353x^3 - 0,1601x^2 + 0,1964x + 0,0328$	0,993
	6	$y = -1E-05x^6 + 0,0007x^5 - 0,0171x^4 + 0,2042x^3 - 1,122x^2 + 2,9066x - 1,9662$	0,988
	7	$y = 3E-06x^6 - 0,0002x^5 + 0,006x^4 - 0,0818x^3 + 0,5494x^2 - 1,5801x + 6,3758$	0,775
	8	$y = 1E-06x^6 - 6E-05x^5 + 0,0015x^4 - 0,0169x^3 + 0,0875x^2 - 0,1914x + 0,1285$	0,985
5.19	1	$y = -0,0002x^5 + 0,0077x^4 - 0,1415x^3 + 1,2374x^2 - 4,803x + 10,22$	0,874
	2	$y = 4E-05x^5 - 0,0019x^4 + 0,0374x^3 - 0,3414x^2 + 1,3433x + 6,1841$	0,742
	3	$y = -6E-05x^5 + 0,0031x^4 - 0,0551x^3 + 0,4183x^2 - 1,1728x + 7,8013$	0,849
5.20	1	$y = -0,3154x^6 + 9,0198x^5 - 102,11x^4 + 584,17x^3 - 1791,6x^2 + 2807,8x - 1507$	1,00
	2	$y = 1,1347x^6 - 29,24x^5 + 283,69x^4 - 1253,3x^3 + 2299,8x^2 - 784,38x - 519,27$	0,989
5.21	1	$y = 4E-07x^4 - 0,0007x^3 + 0,0156x^2 - 0,0632x + 0,0567$	0,980
	2	$y = -0,0006x^4 + 0,0102x^3 - 0,0092x^2 - 0,0511x + 0,0545$	0,991
	3	$y = 4E-05x^5 - 0,0004x^4 - 0,0082x^3 + 0,1269x^2 - 0,386x + 0,2855$	0,979
	4	$y = 0,0002x^5 - 0,0059x^4 + 0,0604x^3 - 0,1864x^2 + 0,2196x - 0,0955$	0,997
	5	$y = 1E-04x^6 - 0,0041x^5 + 0,0675x^4 - 0,5585x^3 + 2,4143x^2 - 4,9569x + 7,8242$	0,951
5.22	1	$y = -0,0017x^5 + 0,0681x^4 - 0,9275x^3 + 5,3629x^2 - 12,465x + 8,9823$	0,991
	2	$y = -0,0029x^5 + 0,1129x^4 - 1,5167x^3 + 8,6548x^2 - 19,94x + 14,001$	0,989
5.23	1	$y = -0,0842x^6 + 3,3381x^5 - 52,47x^4 + 414,46x^3 - 1706,3x^2 + 3339,9x - 1994,4$	0,981

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
	2	$y = 0,4394x^5 - 14,708x^4 + 184,6x^3 - 1061x^2 + 2643x - 1743,4$	0,982
	3	$y = 0,3051x^5 - 10,154x^4 + 126,79x^3 - 726,24x^2 + 1809,5x - 1181,9$	0,926
	4	$y = 0,3702x^5 - 12,562x^4 + 160,08x^3 - 933,96x^2 + 2351,6x - 1560,1$	0,982
	5	$y = 0,3051x^5 - 10,154x^4 + 126,79x^3 - 726,24x^2 + 1809,5x - 1181,9$	0,926
	6	$y = -0,001x^4 + 0,0281x^3 - 0,2934x^2 + 1,2975x - 1,0218$	0,997
	7	$y = -0,0001x^4 + 0,0055x^3 - 0,0921x^2 + 0,6369x - 0,5764$	0,992
	8	$y = -0,0195x^2 + 0,3169x - 0,2127$	0,947
5.25	1	$y = -0,069x^6 + 2,8607x^5 - 47,343x^4 + 396,1x^3 - 1733,6x^2 + 3591,9x - 2209,4$	0,998
	2	$y = -0,11x^6 + 4,414x^5 - 70,347x^4 + 563,81x^3 - 2355,9x^2 + 4675,2x - 2812$	0,986
	3	$y = -0,0698x^6 + 2,9153x^5 - 48,677x^4 + 411,78x^3 - 1824,6x^2 + 3814,1x - 2352,9$	0,998
5.26	1	$y = -0,12x^6 + 4,6803x^5 - 72,103x^4 + 554,82x^3 - 2207,1x^2 + 4134,6x - 2408,6$	0,969
	2	$y = 0,1944x^5 - 6,471x^4 + 80,682x^3 - 459,62x^2 + 1130,3x - 735,94$	0,948
	3	$y = 0,1944x^5 - 6,471x^4 + 80,682x^3 - 459,62x^2 + 1130,3x - 735,94$	0,948
	4	$y = 0,0151x^5 - 0,5184x^4 + 6,758x^3 - 41,003x^2 + 110,55x - 75,061$	0,972
	5	$y = 0,1631x^5 - 5,5626x^4 + 71,317x^3 - 419,56x^2 + 1067,3x - 707,27$	0,950
	6	$y = -0,2087x^6 + 8,0873x^5 - 123,31x^4 + 932,96x^3 - 3607,8x^2 + 6463,9x - 3659,9$	0,902
5.28	1	$y = 0,441x^5 - 14,447x^4 + 176,94x^3 - 985,14x^2 + 2341x - 1497,3$	0,933
	2	$y = -0,2334x^6 + 9,1235x^5 - 140,62x^4 + 1078,5x^3 - 4239,5x^2 + 7720,6x - 4412,9$	0,936
	3	$y = -0,3145x^6 + 12,229x^5 - 187,16x^4 + 1421,7x^3 - 5516,1x^2 + 9878,7x - 5588,8$	0,918
	4	$y = -0,366x^6 + 14,112x^5 - 213,8x^4 + 1604,3x^3 - 6135x^2 + 10815x - 6057,4$	0,866
5.29	1	$y = 0,0584x^6 - 2,136x^5 + 30,001x^4 - 200,57x^3 + 634,86x^2 - 805,32x + 335,99$	0,810
	2	$y = -0,1494x^6 + 5,8239x^5 - 89,568x^4 + 686,74x^3 - 2709,6x^2 + 4985,1x - 2868,4$	0,940

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
	3	$y = -0,1875x^6 + 7,2836x^5 - 111,53x^4 + 850,29x^3 - 3329,9x^2 + 6068,2x - 3470,9$	0,924
	4	$y = -0,2621x^6 + 10,197x^5 - 156,25x^4 + 1189,6x^3 - 4633,8x^2 + 8347,9x - 4739,1$	0,911
5.30	1	$y = -0,0904x^6 + 3,5714x^5 - 55,811x^4 + 436,11x^3 - 1761,1x^2 + 3335x - 1953$	0,975
	2	$y = -0,1661x^6 + 6,476x^5 - 99,606x^4 + 763,02x^3 - 3003x^2 + 5499,6x - 3154,2$	0,942
	3	$y = -0,2202x^6 + 8,55x^5 - 130,7x^4 + 992,76x^3 - 3861,3x^2 + 6962,7x - 3958,1$	0,928
	4	$y = -0,2555x^6 + 9,9348x^5 - 152,13x^4 + 1157,1x^3 - 4501,4x^2 + 8098,3x - 4595,4$	0,925
5.31	1	$y = 0,3381x^5 - 11,008x^4 + 133,34x^3 - 732,82x^2 + 1728,4x - 1099,2$	0,893
	2	$y = 0,3962x^5 - 12,961x^4 + 157,71x^3 - 867,57x^2 + 2031,3x - 1281,8$	0,847
	3	$y = -0,1145x^6 + 4,5103x^5 - 70,165x^4 + 544,47x^3 - 2174,6x^2 + 4052,4x - 2348,3$	0,939
	4	$y = -0,1271x^6 + 4,9833x^5 - 77,143x^4 + 595,71x^3 - 2368,2x^2 + 4393x - 2537,6$	0,910
5.34	1	$y = 0,9191x^6 - 41,473x^5 + 724x^4 - 6093,3x^3 + 24833x^2 - 42171x + 23042$	0,823
	2	$y = 2,443x^5 - 105,48x^4 + 1722,4x^3 - 12925x^2 + 41220x - 29454$	0,981
	3	$y = -18,4x^4 + 611,46x^3 - 6913,2x^2 + 28595x - 21400$	0,971
	4	$y = -19,116x^4 + 636,4x^3 - 7203,7x^2 + 29767x - 22093$	0,972
	5	$y = 0,6338x^6 - 26,685x^5 + 420,4x^4 - 2954,5x^3 + 7911,7x^2 + 123,07x - 5380,9$	0,860
	6	$y = 9,5939x^5 - 387,54x^4 + 5847,5x^3 - 39891x^2 + 114112x - 82026$	0,817
	7	$y = 11,192x^5 - 442,38x^4 + 6513x^3 - 43210x^2 + 119721x - 82700$	0,950
	8	$y = 9,5939x^5 - 387,54x^4 + 5847,5x^3 - 39891x^2 + 114112x - 82026$	0,817
5.36	1	$y = 0,0356x^5 - 1,2159x^4 + 15,668x^3 - 93,048x^2 + 243,12x - 193,25$	0,960
	2	$y = -0,432x^4 + 12,984x^3 - 135,84x^2 + 534,88x - 375,34$	0,991
5.37	1	$y = 0,0096x^4 - 0,1379x^3 + 0,6343x^2 - 0,9625x + 0,7133$	0,976
	2	$y = 28,481x^4 - 552,78x^3 + 3897,5x^2 - 11844x + 13170$	0,998
	3	$y = 99,5x^4 - 1627,1x^3 + 9573,4x^2 - 23891x + 21336$	0,997

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
5.38	1	$y = -0,0004x^4 + 0,0081x^3 - 0,0571x^2 + 0,1777x - 0,03$	0,998
	2	$y = -0,0005x^4 + 0,01x^3 - 0,0677x^2 + 0,2106x + 0,0986$	0,991
	3	$y = -0,0007x^4 + 0,0124x^3 - 0,084x^2 + 0,244x + 0,3193$	0,985
5.41	1	$y = -1,7704x^5 + 33,318x^4 - 228,23x^3 + 707,42x^2 - 1072x + 921,99$	0,987
	2	$y = 3,4427x^4 - 59,945x^3 + 365,94x^2 - 924,25x + 915,09$	0,990
	3	$y = 3,5208x^4 - 59,08x^3 + 348,65x^2 - 869,67x + 898,34$	0,974
	4	$y = 1,6654x^4 - 32,593x^3 + 233,71x^2 - 732,1x + 925,88$	0,996
	5	$y = 1,4323x^4 - 23,681x^3 + 134,25x^2 - 306,63x + 261,61$	0,967
5.42	1	$y = -0,0593x^5 + 1,2879x^4 - 9,2519x^3 + 23,622x^2 - 25,298x + 100,9$	0,983
	2	$y = 3,75x^3 - 26,071x^2 - 44,464x + 361,36$	0,999
	3	$y = -0,0337x^5 + 0,53x^4 - 1,9366x^3 - 2,4747x^2 - 1,7908x + 99,1$	0,981
	4	$y = 1,6654x^4 - 32,593x^3 + 233,71x^2 - 732,1x + 925,88$	0,996
	5	$y = -0,5123x^5 + 10,273x^4 - 76,561x^3 + 261,29x^2 - 409,45x + 272,78$	0,992
5.43	1	$y = 3,75x^3 - 31,429x^2 - 88,393x + 1055,4$	0,998
	2	$y = 0,4167x^3 + 17,024x^2 - 244,7x + 1023$	0,998
	3	$y = 0,2778x^3 + 15,357x^2 - 263,02x + 1070,5$	0,997
	4	$y = 0,4167x^3 + 17,024x^2 - 244,7x + 1023$	0,998
	5	$y = 3,75x^3 - 26,071x^2 - 44,464x + 361,36$	0,999
5.44	1	$y = 2,5x^3 - 23,69x^2 + 236,43x + 56,905$	0,994
	2	$= -4,5833x^4 + 59,722x^3 - 256,25x^2 + 533,73x + 1054,3$	0,989
	3	$y = -2,4621x^4 + 25,379x^3 - 90,341x^2 + 300,11x + 2154$	0,994
	4	$= -1,8939x^4 + 18,283x^3 - 47,955x^2 + 100,46x + 3022,9$	0,972
	5	$y = 21,667x^4 - 176,67x^3 + 403,33x^2 - 58,333x + 60$	1
5.45	1	$y = 0,2538x^4 - 3,6843x^3 + 19,049x^2 - 43,898x + 99,686$	0,993
	2	$y = 0,0644x^4 - 0,8561x^3 + 4,1705x^2 - 13,459x + 100,02$	1
	3	$y = 0,3371x^4 - 3,9066x^3 + 14,549x^2 - 27,592x + 99,329$	0,983
	4	$y = 0,5606x^4 - 7,3939x^3 + 32,871x^2 - 63,72x + 99,74$	0,999
	5	$y = 0,125x^4 - 1,4167x^3 + 4,4583x^2 - 7,6905x + 99,881$	0,992
5.46	1	$y = 0,0126x^3 + 22,754x^2 - 321,71x + 1155,9$	0,999
	2	$y = 1,7803x^4 - 21,086x^3 + 86,477x^2 - 299,83x + 1155,1$	0,996
	3	$y = 1,7803x^4 - 21,086x^3 + 86,477x^2 - 299,83x + 1155,1$	0,996
	4	$y = 2,2348x^4 - 23,763x^3 + 93,22x^2 - 345,48x + 1156,7$	0,999
	5	$y = -9,375x^4 + 81,25x^3 - 203,12x^2 + 31,25x + 350$	1
5.47	1	$y = 1,6667x^3 - 11,667x^2 + 199,76x + 51,667$	0,990
	2	$y = 0,928x^4 - 10,164x^3 - 5,0189x^2 + 349,77x + 1159,8$	0,997
	3	$y = -3,2576x^4 + 50,758x^3 - 272,35x^2 + 564,5x + 2176,6$	0,982

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
	4	$y = -5,2386x^4 + 61,78x^3 - 221,27x^2 + 394,79x + 2993,8$	0,985
	5	$y = 30,417x^4 - 255,83x^3 + 629,58x^2 - 264,17x + 70$	1
5.48	1	$y = -0,0003x^4 + 0,0476x^3 - 0,2072x^2 - 4,459x + 100,63$	0,981
	2	$y = -0,3002x^4 + 3,6042x^3 - 14,245x^2 + 15,746x + 98,807$	0,98
	3	$y = 0,2159x^4 - 2,452x^3 + 8,1402x^2 - 12,248x + 100,23$	0,988
	4	$y = 0,1667x^4 - 1,3333x^3 + 2,3333x^2 - 1,1667x + 100$	1
	5	$y = 2,3333x^3 - 14,643x^2 + 13,738x + 99,514$	0,982
	6	$y = 0,1591x^4 - 1,798x^3 + 5,2348x^2 - 7,8947x + 100,63$	0,979
	7	$y = -0,0559x^4 + 0,8811x^3 - 4,0361x^2 + 0,0361x + 100,52$	0,982
5.49	1	$y = 0,4443x^4 - 10,723x^3 + 93,6x^2 - 353,73x + 512,5$	0,997
	2	$y = 0,4881x^4 - 11,531x^3 + 98,164x^2 - 362,32x + 524,67$	0,990
	3	$y = 0,4443x^4 - 10,723x^3 + 93,6x^2 - 353,73x + 512,5$	0,997
	4	$y = -0,3741x^4 + 8,1425x^3 - 60,272x^2 + 156,88x + 1,7778$	0,955
	5	$y = 0,2943x^4 - 7,3588x^3 + 67,909x^2 - 279,44x + 498,89$	0,997
	6	$y = 1,2587x^4 - 29,771x^3 + 251,5x^2 - 894,97x + 1194,2$	0,992
	7	$y = -0,0005x^5 + 0,0121x^4 - 0,1139x^3 + 0,5138x^2 - 1,1542x + 1,1915$	0,998
	8	$y = -0,0014x^5 + 0,0367x^4 - 0,3588x^3 + 1,6765x^2 - 3,7528x + 3,3165$	0,996
	9	$y = 0,0036x^4 - 0,0773x^3 + 0,597x^2 - 1,9623x + 2,3823$	0,996
5.50	1	$y = 0,1508x^5 - 3,598x^4 + 31,719x^3 - 124,86x^2 + 203,22x - 41,55$	0,951
	2	$y = 0,0409x^5 - 0,9332x^4 + 7,9822x^3 - 32,191x^2 + 59,111x + 13,975$	0,979
	3	$y = -0,2412x^4 + 4,8892x^3 - 34,09x^2 + 87,127x - 15,377$	0,972
5.51	1	$y = 0,5907x^3 - 6,3893x^2 - 41,268x + 851,77$	0,998
	2	$y = -0,093x^3 + 7,4953x^2 - 115,18x + 888,8$	0,996
	3	$y = 0,5907x^3 - 6,3893x^2 - 41,268x + 851,77$	0,998
	4	$y = 0,0649x^5 - 2,1732x^4 + 26,789x^3 - 149,32x^2 + 400,33x + 335,82$	0,90
	5	$y = 0,1413x^4 - 3,6568x^3 + 27,11x^2 - 8,4551x + 241$	0,998
	6	$y = 0,1285x^4 - 3,3378x^3 + 25,851x^2 - 14,107x - 6,5758$	0,997
	7	$y = 0,1632x^4 - 2,9921x^3 + 14,391x^2 - 16,969x + 92,417$	0,990
	8	$y = -0,0864x^5 + 2,4384x^4 - 24,477x^3 + 103,11x^2 - 177,26x + 194,33$	0,968
	9	$y = 0,0321x^5 - 0,6872x^4 + 5,0858x^3 - 19,23x^2 + 44,474x + 52,413$	0,976
5.52	1	$y = -2,0152x^4 + 35,465x^3 - 199,58x^2 + 317,65x + 629$	1,0

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
5.52	2	$y = 2,2417x^5 - 46,625x^4 + 357,04x^3 - 1203,4x^2 + 1583,2x + 88,571$	0,993
	3	$y = -1,3788x^4 + 21,727x^3 - 96,833x^2 + 20,775x + 857,14$	0,999
	4	$y = 2,2689x^4 - 37,664x^3 + 197,46x^2 - 282,18x + 742,57$	0,998
	5	$y = 0,822x^4 - 13,846x^3 + 66,125x^2 - 4,2071x + 208,14$	0,998
	6	$y = 0,4722x^3 - 23,869x^2 + 230,87x - 214,71$	0,995
	7	$y = -0,3042x^4 + 9,5787x^3 - 82,485x^2 + 236,32x - 123,83$	0,998
	8	$y = -2,9562x^4 + 42,579x^3 - 203,06x^2 + 336,41x - 75,25$	0,975
	9	$y = 0,1604x^4 + 1,1032x^3 - 23,776x^2 + 59,524x + 53,583$	0,973
7.1	1	$y = -0,001x^5 + 0,0387x^4 - 0,5228x^3 + 3,0061x^2 - 6,0479x + 3,4871$	0,933
	2	$y = 0,0004x^5 - 0,0112x^4 + 0,1187x^3 - 0,4561x^2 + 0,6535x - 0,2883$	0,990
	3	$y = -0,0004x^5 + 0,0159x^4 - 0,2618x^3 + 1,8664x^2 - 4,7455x + 3,327$	0,958
	4	$y = -0,0002x^5 + 0,0067x^4 - 0,0712x^3 + 0,3223x^2 - 0,6047x + 0,3577$	0,977
	5	$y = -0,0007x^5 + 0,0253x^4 - 0,332x^3 + 1,8415x^2 - 3,7076x + 2,178$	0,889
7.2.	1	$y = -0,0487x^5 + 1,5564x^4 - 17,487x^3 + 84,677x^2 - 169,83x + 105,85$	0,968
	2	$y = -0,0439x^5 + 1,2479x^4 - 12,249x^3 + 51,652x^2 - 90,961x + 51,245$	0,988
	3	$y = -0,0002x^5 + 0,0057x^4 - 0,0784x^3 + 0,5029x^2 - 1,5919x + 10,868$	0,985
	4	$y = 0,0001x^5 - 0,0038x^4 + 0,0458x^3 - 0,2491x^2 + 0,5053x + 8,7477$	0,992
7.3	1	$y = 0,0002x^5 - 0,0049x^4 + 0,0346x^3 - 0,0283x^2 - 0,139x + 0,8976$	0,987
	2	$y = -0,0009x^5 + 0,0271x^4 - 0,2838x^3 + 1,332x^2 - 2,7914x + 2,1891$	0,990
	3	$y = 0,0003x^5 - 0,013x^4 + 0,1745x^3 - 0,9582x^2 + 2,2104x + 1,827$	0,989
	4	$y = -0,0009x^3 + 0,0666x^2 - 0,3319x + 2,8597$	0,991
	5	$y = 0,0008x^5 - 0,0266x^4 + 0,3317x^3 - 1,924x^2 + 5,0754x - 3,3823$	0,952
	6	$y = 0,0009x^5 - 0,0307x^4 + 0,4266x^3 - 2,845x^2 + 8,5795x - 6,0023$	0,965

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
7.4	1	$y = -0,0157x^4 + 0,5729x^3 - 5,4792x^2 + 18,455x - 14,625$	0,991
	2	$y = 0,0499x^4 - 1,8699x^3 + 22,402x^2 - 74,478x + 63,405$	0,990
	3	$y = 0,0043x^4 - 0,1756x^3 + 1,532x^2 - 4,6256x + 127,23$	0,990
	4	$y = -0,0298x^4 + 1,1019x^3 - 13,046x^2 + 42,917x + 96,07$	0,990
7.5	1	$y = 0,0905x^5 - 3,1091x^4 + 40,6x^3 - 246,71x^2 + 656,77x - 449,04$	0,953
	2	$y = 0,2089x^5 - 7,419x^4 + 99,306x^3 - 609,44x^2 + 1610,3x - 1096,2$	0,993
	3	$y = 0,4376x^5 - 14,968x^4 + 192,15x^3 - 1125,8x^2 + 2820,9x - 1881,5$	0,943
	4	$y = -0,0092x^4 + 0,2661x^3 - 3,0627x^2 + 20,568x - 18,036$	1,0
	5	$y = -0,0033x^4 + 0,2117x^3 - 4,1521x^2 + 35,984x - 33,312$	0,997
	6	$y = -0,0265x^4 + 0,9289x^3 - 12,156x^2 + 71,385x - 62,255$	0,992
7.6	1	$y = -0,0754x^4 + 1,4644x^3 - 7,148x^2 + 12,233x - 6,45$	0,99
	2	$y = 0,5934x^4 - 13,298x^3 + 93,674x^2 - 201,07x + 120,92$	0,976
	3	$y = 0,0401x^4 - 0,7433x^3 + 3,1525x^2 - 3,3823x + 61,083$	0,989
	4	$y = -0,1589x^4 + 3,7689x^3 - 28,653x^2 + 63,404x + 65,25$	0,982
7.7	1	$y = 0,8494x^5 - 28,374x^4 + 354,19x^3 - 2007,8x^2 + 4848,5x - 3141,7$	0,970
	2	$y = 1,2946x^5 - 42,365x^4 + 515,06x^3 - 2823,8x^2 + 6553,4x - 4128,7$	0,885
	3	$y = -0,0437x^4 + 4,967x^3 - 109,26x^2 + 880,88x - 763,18$	0,992
	4	$y = 0,521x^4 - 8,3131x^3 - 10,078x^2 + 642,7x - 714,55$	0,972
	5	$y = -0,0388x^4 + 1,2228x^3 - 14,264x^2 + 74,365x - 61,927$	0,999
	6	$y = -0,0738x^4 + 2,1347x^3 - 22,374x^2 + 102,38x - 80,906$	0,996
7.8	1	$y = 0,6301x^5 - 20,715x^4 + 253,42x^3 - 1401,9x^2 + 3295x - 2091,4$	0,904
	2	$y = -2,0178x^4 + 54,789x^3 - 504,71x^2 + 1715,9x - 1224,4$	0,957
	3	$y = 0,4537x^4 - 10,3x^3 + 64,441x^2 + 32,832x - 97,636$	0,997
	4	$y = 1,5128x^4 - 38,198x^3 + 298,96x^2 - 570,24x + 314,55$	0,994
	5	$y = -0,0249x^4 + 0,7919x^3 - 9,5334x^2 + 53,407x - 43,682$	0,997
	6	$y = -0,0053x^4 + 0,3597x^3 - 7,0381x^2 + 54,503x - 48,761$	0,999
7.9	1	$y = -3E-05x^4 - 0,0024x^3 + 0,0941x^2 - 0,5767x + 0,7176$	0,978
	2	$y = 5E-05x^5 - 0,0021x^4 + 0,0302x^3 - 0,1279x^2 + 0,1409x - 0,0004$	0,997
	3	$y = 5E-05x^5 - 0,0021x^4 + 0,0313x^3 - 0,1455x^2 + 0,2366x - 0,1107$	0,997
	4	$y = 0,0004x^4 - 0,0176x^3 + 0,2508x^2 - 0,9259x + 0,8314$	0,995
	5	$y = -9E-05x^5 + 0,0045x^4 - 0,0769x^3 + 0,5153x^2 - 1,3158x + 6,2153$	0,991

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
7.9	6	$y = -6E-05x^5 + 0,0028x^4 - 0,041x^3 + 0,1991x^2 - 0,3371x + 5,3862$	0,997
	7	$y = -0,0003x^4 + 0,0142x^3 - 0,2024x^2 + 0,6836x + 11,251$	0,995
	8	$y = -0,0003x^4 + 0,0148x^3 - 0,2039x^2 + 0,6505x + 11,257$	0,996
7.10	1	$y = 0,274x^5 - 9,5205x^4 + 125,76x^3 - 770,61x^2 + 2045,2x - 1370,4$	0,951
	2	$y = 0,227x^5 - 7,8969x^4 + 104,44x^3 - 640,62x^2 + 1701,4x - 1141,9$	0,96
7.11	1	$y = 0,1278x^3 - 1,1107x^2 + 2,8329x - 1,9714$	0,994
	2	$y = -0,007x^5 + 0,2127x^4 - 2,3607x^3 + 11,108x^2 - 14,843x + 5,6567$	0,992
	3	$= -0,0079x^4 + 0,1388x^3 - 0,845x^2 + 3,0869x - 2,1714$	0,983
	4	$y = 0,0019x^5 - 0,0562x^4 + 0,5965x^3 - 2,6452x^2 + 5,0238x - 2,7$	0,992
7.12	1	$y = -4E-06x^5 + 0,0032x^4 - 0,1253x^3 + 1,5828x^2 - 5,8444x + 5,2217$	0,934
	2	$y = -6E-05x^5 + 0,0026x^4 - 0,043x^3 + 0,2968x^2 - 0,602x + 0,3103$	0,980
	3	$y = -1E-05x^5 + 0,0005x^4 - 0,0073x^3 + 0,0518x^2 - 0,1348x + 8,2457$	0,926
7.13	1	$y = -0,0001x^5 + 0,0051x^4 - 0,0817x^3 + 0,5879x^2 - 1,5119x + 1,0679$	0,983
	2	$y = 0,0002x^5 - 0,0086x^4 + 0,11x^3 - 0,561x^2 + 1,251x - 0,8144$	0,990
	3	$y = -0,0004x^4 + 0,0116x^3 - 0,0619x^2 + 0,1102x - 0,0597$	0,998
7.14	1	$y = -0,0002x^4 + 0,0093x^3 - 0,1004x^2 + 0,3758x - 0,3677$	0,995
	2	$y = -0,0002x^4 + 0,0095x^3 - 0,1026x^2 + 0,3873x - 0,3832$	0,995
	3	$y = 2E-05x^5 - 0,0014x^4 + 0,0284x^3 - 0,227x^2 + 0,6965x - 0,5893$	0,993
	4	$y = 9E-06x^5 - 0,0002x^4 - 0,0005x^3 + 0,0333x^2 - 0,1902x + 3,2892$	0,997
	5	$y = 9E-05x^5 - 0,0048x^4 + 0,0957x^3 - 0,8895x^2 + 3,7162x + 0,9742$	0,938
	6	$y = 7E-05x^5 - 0,004x^4 + 0,0821x^3 - 0,7891x^2 + 3,456x + 5,9188$	0,943

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
7.15	1	$y = 0,0004x^5 - 0,0183x^4 + 0,2613x^3 - 1,5258x^2 + 3,7639x - 2,5007$	0,946
	2	$y = -0,0001x^5 + 0,0033x^4 - 0,0342x^3 + 0,1498x^2 - 0,2741x + 0,1598$	0,989
	3	$y = 0,004x^3 - 0,0501x^2 + 0,1671x - 0,1321$	0,994
	4	$y = -0,0001x^5 + 0,0066x^4 - 0,1165x^3 + 0,9131x^2 - 3,2472x + 6,2693$	0,993
	5	$y = 2E-05x^5 - 0,0011x^4 + 0,0199x^3 - 0,1625x^2 + 0,5708x - 0,4588$	0,854
	6	$y = -6E-05x^5 + 0,0023x^4 - 0,0241x^3 + 0,0108x^2 + 0,9857x + 2,5766$	0,970
	7	$y = -2E-05x^5 + 0,001x^4 - 0,0161x^3 + 0,0751x^2 + 0,3117x + 3,7303$	0,917
	8	$y = -6E-05x^6 + 0,0032x^5 - 0,0607x^4 + 0,5568x^3 - 2,5318x^2 + 5,7729x - 1,2673$	0,986
7.16	1	$y = 4E-06x^6 - 0,0002x^5 + 0,0044x^4 - 0,034x^3 + 0,0974x^2 - 0,0421x - 0,0639$	0,981
	2	$y = -2E-05x^6 + 0,0015x^5 - 0,0418x^4 + 0,5751x^3 - 3,9817x^2 + 12,239x - 8,2091$	0,908
	3	$y = 7E-06x^6 - 0,0005x^5 + 0,0131x^4 - 0,175x^3 + 1,1623x^2 - 3,6087x + 6,1196$	0,962
	4	$y = -1E-05x^5 + 0,0007x^4 - 0,0129x^3 + 0,1009x^2 - 0,4216x + 2,1862$	0,951
	5	$y = 2E-06x^6 - 0,0001x^5 + 0,0043x^4 - 0,0635x^3 + 0,4828x^2 - 1,7352x + 2,8369$	0,927
7.17	1	$y = -2E-05x^5 + 0,0013x^4 - 0,0306x^3 + 0,3263x^2 - 1,4848x + 2,5128$	0,954
	3	$y = -4E-05x^5 + 0,0022x^4 - 0,0455x^3 + 0,4132x^2 - 1,5449x + 9,034$	0,941
	4	$y = -2E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0062x^3 + 0,0658x^2 - 0,1301x + 7,497$	0,889
	5	$y = 3E-05x^5 - 0,002x^4 + 0,0486x^3 - 0,5257x^2 + 2,3414x + 6,3871$	0,978
7.18	1	$y = 8E-05x^4 - 0,0061x^3 + 0,1071x^2 - 0,3523x + 0,3048$	0,980
	2	$y = 1E-06x^6 - 6E-05x^5 + 0,0006x^4 + 0,0072x^3 - 0,1209x^2 + 0,4589x - 0,4205$	0,977
	3	$y = -2E-05x^5 + 0,0013x^4 - 0,0223x^3 + 0,1634x^2 - 0,4741x + 0,3919$	0,993
	6	$y = 3E-05x^5 - 0,0021x^4 + 0,0455x^3 - 0,4053x^2 + 1,1587x + 1,7844$	0,925

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
7.18	7	$y = 0,0002x^5 - 0,0081x^4 + 0,1137x^3 - 0,6847x^2 + 1,4768x + 8,7773$	0,923
	8	$y = -4E-06x^6 + 0,0003x^5 - 0,0086x^4 + 0,123x^3 - 0,8102x^2 + 1,6204x + 10,218$	0,930
7.19	1	$y = -5E-05x^5 + 0,001x^4 - 0,0008x^3 - 0,0364x^2 + 0,3711x - 0,3601$	0,985
	2	$y = -7E-05x^5 + 0,003x^4 - 0,0472x^3 + 0,3656x^2 - 1,0025x + 0,7587$	0,988
	3	$y = 8E-05x^5 - 0,0039x^4 + 0,0625x^3 - 0,3813x^2 + 0,8961x - 0,6202$	0,995
	4	$y = 0,0002x^4 + 0,0003x^3 - 0,075x^2 + 0,1412x + 5,848$	0,996
	5	$y = 0,0005x^4 - 0,0098x^3 + 0,0288x^2 - 0,2418x + 6,2743$	0,995
	6	$y = -0,0003x^5 + 0,013x^4 - 0,2116x^3 + 1,6238x^2 - 5,7515x + 7,2316$	0,951
	7	$y = -0,0003x^5 + 0,012x^4 - 0,1985x^3 + 1,5594x^2 - 5,6332x + 7,1676$	0,957
	8	$y = -0,0003x^5 + 0,0151x^4 - 0,2419x^3 + 1,8078x^2 - 6,1996x + 7,5554$	0,965
7.20	1	$y = -0,0006x^5 + 0,0189x^4 - 0,2209x^3 + 1,1028x^2 - 2,2592x + 1,4281$	0,987
	2	$y = -0,0083x^5 + 0,2138x^4 - 1,954x^3 + 7,8356x^2 - 13,402x + 7,4573$	0,980
	3	$y = 9E-05x^5 - 0,0059x^4 + 0,1039x^3 - 0,6467x^2 + 1,5143x - 1,0182$	0,968
	4	$y = -0,0001x^5 + 0,0057x^4 - 0,0732x^3 + 0,3981x^2 - 0,8823x + 0,5922$	0,926
	5	$y = 0,0007x^5 - 0,0217x^4 + 0,2395x^3 - 1,078x^2 + 2,1342x - 1,3288$	0,99
	6	$y = -0,0002x^5 + 0,006x^4 - 0,0567x^3 + 0,2373x^2 - 0,4216x + 0,2407$	0,990
	7	$y = -0,0001x^5 + 0,0042x^4 - 0,0439x^3 + 0,1967x^2 - 0,3681x + 0,2179$	0,989
7.21	1	$y = 0,434x^5 - 14,604x^4 + 184,16x^3 - 1060,5x^2 + 2623,2x - 1721,4$	0,979
	2	$y = 0,2192x^5 - 7,5562x^4 + 98,119x^3 - 584,57x^2 + 1496,5x - 996,3$	0,989
	3	$y = 0,1077x^5 - 3,5516x^4 + 44,311x^3 - 257,74x^2 + 664,63x - 442,76$	0,969
	4	$y = -0,065x^4 + 1,8721x^3 - 19,68x^2 + 92,094x - 72,456$ $R^2 = 0,9956$	0,996

Продовження таблиці Б-1

1	2	3	4
	5	$y = 0,0094x^5 - 0,3385x^4 + 4,7525x^3 - 33,192x^2 + 119,8x - 90,449$	0,999
	6	$y = 0,0126x^5 - 0,4133x^4 + 5,1424x^3 - 30,977x^2 + 99,388x - 72,652$	0,999
7.22	1	$y = -0,1695x^6 + 6,8031x^5 - 108,14x^4 + 859,83x^3 - 3526,4x^2 + 6736,2x - 3968,8$	0,988
	2	$y = -0,1021x^6 + 4,0506x^5 - 63,596x^4 + 499,08x^3 - 2018,2x^2 + 3796x - 2212,8$	0,982
	3	$y = 0,126x^5 - 4,3847x^4 + 58,003x^3 - 355,85x^2 + 945,17x - 634,4$	0,960
	4	$y = 0,0065x^5 - 0,2471x^4 + 3,735x^3 - 28,341x^2 + 110,92x - 86,531$	0,998
	5	$y = -0,069x^4 + 2,0815x^3 - 22,816x^2 + 107,74x - 85,961$	0,998
	6	$y = 0,1664x^3 - 4,7576x^2 + 44,694x - 40,928$	0,999

ДОДАТОК В

Таблиця В1 – ГДК для ґрунтів та донних відкладень за даними різних джерел, мг/кг

Елемент	Кларк (за А.П. Ви-ноградовим)		ГДК ² МОЗ		ГДК Голандія	
	ЗК ¹	Ґрунт	Валовий вміст	Рухливі форми	Донні відкладення	Ґрунт
Залізо	51000	38000	-	-	-	-
Марганець	1000	850	1500	600(50)	-	-
Мідь	47	20	33	3	35	36
Нікель	58	40	20	4	35	35
Свинець	16	10	32	23	85	85
Хром	83	200	100	6 для (VI)	100	100
Цинк	83	50	55	37	140	140

Примітка:

1. ЗК – вміст в вміст в земній корі;
2. «-» – ГДК не встановлено або дані не наведені.

Таблиця В2 – ГДК важких металів у донних відкладеннях

Елемент	ГДК, мг/ кг	Клас небезпеки	Лімітуючі ознаки
Залізо	2000	3	«-»
Марганець	1500	3	«-»
Мідь	33	2	органолептичні
Нікель	20	2	«-»
Свинець	32	1	санітарно-токсикологічні
Хром	100	2	«-»
Цинк	55	1	«-»

ДОДАТОК Г

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті, які входять до науково-метричних баз даних

1. Gomelya N. Low-waste ion exchange technology of extraction of nitrogen compounds from water / N. Gomelya, G. Trohymenko, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, № 10 (81). – P. 18–23.
2. Gomelya N. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / N. Gomelya, V. Hrabitchenko, A. Trokhymenko, T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 4, № 10 (82). – P. 4–9.
3. Гомеля Н. Д. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции. / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий, А. Г. Трохименко, М. М. Шуриберко // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 2(256). – С. 169–177.
4. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste process of the water purification from phosphates / N. Gomelya, A. Petrichenko, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 3, № 10 (87). – P. 36–41.
5. Trokhymenko G. Development of low waste technology of water purification from copper ions / G. Trokhymenko, M. Gomelya // Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No. 3. – P. 372–377.
6. Gomelya N. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution / N. Gomelya, G. Trohymenko, O. Hlushko, , T. Shabliij // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 1, No. 10 (91) – P. 55–61.
7. Магась Н. І. Оцінка сучасного антропогенного навантаження на басейн річки Південний Буг / Н. І. Магась, А. Г. Трохименко // Екологічна безпека. – 2013. – № 2 (16). – С. 48–52.

8. Магась Н. І. Оцінка ступеня екологічної небезпеки об'єктів на прикладі комунальних підприємств Миколаївської області / Н. І. Магась, А. Г. Трохименко // Екологічна безпека. – 2015. – Випуск 20 (2/2015). – С. 48–53.

9. Кельїна С. Ю. Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фотокаталізу / С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, А. С. Сухарева, А. Г. Трохименко // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. – 2015. – Випуск 25.6. – С. 147–153.

Статті у наукових фахових виданнях, патенти

10. Шумілова О.О. Дослідження явища масового замору риби у Миколаївській області в серпні 2010 року [Електронний ресурс] /О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування. – № 5. – 2010. – Режим доступу: <http://ev.nuos.edu.ua/article/view/25099/22521>.

11. Шумілова О. О. Оцінка ризику потрапляння інвазивних і патогенних видів у водну екосистему Дніпро-Бузького лиману шляхом перенесення судовими баластними водами / О.О. Шумілова, Г.Г. Трохименко / Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2010. – № 2 (431). – С. 150–156.

12. Федюкіна Д. В. Ефективність використання препарату «Тамір» у процесі мікробіологічної деструкції нафтових вуглеводнів [Електронний ресурс] / Д. В. Федюкіна, Я. І. Пекарська, Г. Г. Трохименко // Вісник Національного університету кораблебудування. – 2011. – № 2. – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/23789/21340>.

13. Шумілова О. О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами /О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко [Електронне видання] /Вісник Національного університету кораблебудування - 2012. – № 1. – С. 56 – 62 – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/22570/20193>.

14. Магась Н. І. Оцінка потужності водоохоронних заходів у басейні р. Південний Буг на прикладі Миколаївського району Миколаївської області /

Н. І. Магась, Г. Г. Трохименко // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування – 2013. – № 2 (447). – С. 110–116.

15. Трохименко А. Г. Анализ возможности применения фитотехнологий для очистки водной системы р. Ингулец от тяжелых металлов / А. Г. Трохименко, Н. В. Цыганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2014. – № 6 – С. 128–133.

16. Трохименко Г. Г. Результаты застосування препарату «Тамір» для доочищення стічних вод комунального підприємства (м. Скадовськ)/ Г. Г. Трохименко // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – Випуск № 59. – С. 243–248.

17. Трохименко Г. Г. Підвищення екологічної безпеки регіону за рахунок фіторекультивациі шламових масивів МГЗ / Г. Г. Трохименко, Ц. Р. Ященко // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2016. – № 2 (14) – С. 122–128.

18. Трохименко А. Г. Влияние шламовых массивов на окружающую среду и оценка возможности их фитомелиорации / А. Г. Трохименко, Ц. Р. Ященко, Н. И. Магась // Екологічні науки – 2016. - № 12. – С. 103–109.

19. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності коагулянтів, синтезованих із відходів виробництв алюмінію, при очищенні води / М. Д. Гомеля, Т. В. Крисенко, Г. Г. Трохименко // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017. – № 4. – С. 80 – 84.

20. Гомеля М. Д. Вплив іонів жорсткості та взаємний вплив іонів важких металів на ефективність їх сорбції на катіоніті / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, О. В. Глушко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: науково-технічний збірник. – Випуск 28 – С. 104–112.

21. Гомеля М. Вплив іонів жорсткості на сорбцію важких металів на катіоніті / М. Гомеля, Г. Трохименко, О. Глушко // Технічні науки та технології. – 2018. – № 1 (11). – С. 60–65.

22. Патент на корисну модель 122541 Україна МПК⁷ C01F 7/52, C01F 7/56, C01F 7/60. Спосіб отримання коагулянту для освітлення та знебарвлення води /

Гомеля М. Д., Трохименко Г. Г., Шаблій Т. О. // № 2017 08485; Заявл. 18.08.2017; Опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1.

Статті у інших наукових виданнях

23. Трохименко Г. Г. Підвищення рівня інфекційних захворювань у Миколаївській області внаслідок забруднення водного середовища / Рибне господарство України. – 2004. – № 7. – С. 218–220.

24. Трохименко Г. Г. Дослідження впливу скидів зворотних стічних вод Криворізького металургійного комбінату на стан основних компонентів біоти річки Інгулець / Г. Г. Трохименко, Н. І. Магась, Н. О. Казначеева // Рибне господарство України. – 2007. – № 5. – С. 3–15.

25. Трохименко Г. Г. Оцінка техногенного впливу і зміни мінералізації води на стан іхтіофауни річок Інгулець та Саксагань / Г. Г. Трохименко, Н. І. Магась // Рибне господарство України. – 2008. – № 4. – С. 31–35.

26. Трохименко Г. Г. Оцінка якості води основних приток річки Південний Буг у межах Миколаївської області / Г. Г. Трохименко, Н. І. Магась // Науковий вісник МДУ ім. В.О. Сухомлинського. Біологічні науки. – 2009. – Вип. 24, 4(1). – С. 209–213.

27. Федюкіна Д. В. Оцінка забруднення нафтопродуктами басейну Південного Бугу та Бузького лиману в Миколаївській області / Д. В. Федюкіна, Г. Г. Трохименко // Екологічна безпека. – 2010. – № 1 – С. 23–27.

28. Скворцова Д. В. Використання мікробіологічного препарату “Тамір” для очищення комунально-побутових стічних вод / Д. В. Скворцова, Г. Г. Трохименко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: біологія, екологія. – 2012. – Вип. 20, т. 1. – С. 92–99.

29. Трохименко Г. Г. Оцінка впливу розробки Сафонівського родовища урану методом свердловинного вилуговування на водні ресурси [Електронний ресурс] / Г. Г. Трохименко, А. В. Кубрак // Вісник Національного університету кораблебудування. – № 5. – 2010. – Режим доступу: <http://ev.nuos.edu.ua/article/view/25070/22518>.

30. Федюкіна Д. В. Аналіз чинників, які впливають на мікробіологічну біодеструкцію вуглеводнів нафти [Електронний ресурс] /Д. В. Федюкіна, Г. Г. Трохименко / Вісник Національного університету кораблебудування. – 2010. – № 5. – Режим доступу: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/25096/22520>.

31. Трохименко Г. Г. Визначення ступеня кумуляції важких металів у гідробіонтах Бузького лиману / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2015. – № 4 – С. 98–105.

32. Гомеля М. Д. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, М. М. Твердохліб // Екологічна безпека та природокористування: збірник наукових праць. – 2015. – Випуск 20. – С. 57–62.

33. Сафранов Т. А. Збалансованість мінерального складу питних вод як чинник впливу на здоров'я населення міських агломерацій Північно-Західного Причорномор'я / Т. А. Сафранов, Н. В. Грабко, А. А. Поліщук, Г. Г. Трохименко // Вісник Одеського державного екологічного університету. – 2016. – № 20. – С. 5–18.

34. Трохименко Г. Г. Захист природних водойм від забруднення іонами міді / Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»: збірник наук. праць. – 2016 – № 1(15). – С. 93–98.

35. Трохименко Г. Г. Захист водойм від забруднення іонами міді при скидді промислових стічних вод. / Г. Г. Трохименко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: наук.- тех. збірник Київського нац. ун-та буд-ва і архітектури МОНУ. – 2016. – Вип. 26. – С. 138–147.

36. Виверець А. О. Аналіз ефективності використання порошку насіння *Moringa oleifera* та шламу від виробництва глинозему як коагулянтів для очищення води. / А. О. Виверець, Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Проблеми во-

допостачання, водовідведення та гідравліки: наук – тех. збірник Київського нац. ун-та буд-ва і архітектури МОНУ. – 2016. – Вип. 27. – С. 39–47.

37. Трохименко Г. Г. Оцінка рівня забруднення поверхневих вод р. Інгулець важкими металами / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2016. – № 3. – С. 114–119.

38. Магась Н. І. Оцінка впливу берегових джерел скиду стічних вод на стан водного середовища / Н. І. Магась, Г. Г. Трохименко // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2017. – № 2 (469). – С. 98–106.

39. Сухарева А. С. Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води / А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. – 2017. – № 3 (470). – С. 114–120.

40. Гомеля Н. Д. Ионообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов / Н. Д. Гомеля, В. Н. Грабитченко, А. Г. Трохименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. - № 1. – С. 57–65.

41. Гомеля Н. Д. Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов / Н. Д. Гомеля, Е. В. Глушко, А. Г. Трохименко, Л. И. Бутченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. - № 1. – С. 60–67.

42. Гомеля М. Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення бевідходної переробки регенераційних розчинів / М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко, Г. Г. Трохименко, Я. П. Мартинюк // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2017. – № 1 (21). – С. 12–23.

Тези доповідей

43. Чумаченко Г. К. Вивчення стану малих та середніх річок Миколаївської області на прикладі річки Мертвовод / Г. К. Чумаченко, Г. Г. Трохименко // Екологічна безпека держави: збірник тез Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів, 27–28 квітня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 230–232.

44. Шумілова О. О. До питання очистки стічних вод та нормування їх скиду у водні об'єкти / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов: материалы IV научно-практической конференции при участии молодых ученых, 19–21 окт. 2011 г., Харьков. – Харьков, 2011. – С. 79–82.

45. Трохименко Г. Г. Аналіз застосування ЕМ-препарату «Тамір» для мікробіологічного очищення стічних вод на КП «Прибузьке» м. Нова Одеса / Г. Г. Трохименко, А.Ю. Кучер / Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції, 27–29 травня 2011 р. – Миколаїв, 2011. – С. 260–262.

46. Шумілова О. О. Оцінка потенційного впливу стічних вод Галицинівських очисних споруд на стан гідробіонітів Бузького лиману / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Карпатська конференція з проблем охорони довкілля: тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції, 15–18 травня 2011 р. – Мукачеве–Ужгород, 2011. – С. 144–145.

47. Маєвська В. С. Аналіз можливості застосування циклічної технології активного мулу «С-ТЕСН» для очищення стічних вод в курортних зонах на прикладі ТК «Буковель» / В. С. Маєвська, Г. Г. Трохименко // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, 05–07 червня 2015 року. – Миколаїв, 2015. – С. 75–76.

48. Trokhymenko G. G. Electroplating wastewater treatment from copper ions/ G. G. Trokhymenko, M. D. Gomelya // Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects: Processing of the III Internacial Scientific and Technical Conference, 28–30 October 2015. – Kyiv, 2015. – P. 48–50.

49. Vyverets A. The analysis of using Moringa oleifera seeds and sludge from alumina production efficiency as coagulants in water purification. / A. Vyverets, A. Trokhymenko, M. Gomelya // Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects: Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference, 26–28 October 2016. – Kyiv, 2016. – P. 50–52.

50. Виверець А. О. Дослідження бактерицидних властивостей насіння *Moringa oleifera*. /А. О. Виверець, Г. Г. Трохименко //Екологічний стан і здоров'я жителів міських екосистем. Горбуновські читання: тези доповідей, 5–6 травня 2016 р. – Чернівці, 2016. – С. 53–54.

51. Сухарева А. С. Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води / А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти. «Чиста вода – 2017»: Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26–27 жовтня 2017 року. – Київ, 2017. – С. 204–206.

52. Гомеля М. Д. Рациональне використання водних ресурсів шляхом створення нових матеріалів та розробки нових технологій воопідготовки / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції, 22–24 вересня 2017 р. – Миколаїв, 2017. – С. 13–19.

53. Трохименко Г. Г. Розробка нових технологій водопідготовки із застосуванням нових коагулянтів та інгібіторів накипоутворення / Г. Г. Трохименко // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 11–13 жовтня 2017 р. – Миколаїв: НУК, 2017. – С. 285 – 287.

54. Трохименко Г. Г. Використання ЕМ-препаратів для доочищення стічних вод заводу «Сан Ін Бев Миколаїв» від нітратів на прикладі препарату «Тамір»/ Г. Г. Трохименко, М. О. Бажина // Екогеофорум – 2017. Актуальні проблеми та інновації: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 22–25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 13–14.

55. Ахмедова В. Р. Аналіз методів доочищення стічних вод пивоварного підприємства «Сан ІнБев Україна» від азотних сполук у лабораторних умовах / В. Р. Ахмедова, Г. Г. Трохименко//Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: матеріали V Міжнародної наукової конференції, 29–30 листопада 2017 р. – Харків, 2017. – С. 14–15.

ДОДАТОК Д

АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

ТОВ «Юкрейніан Шугар компані»

В.В. Палієнко



АКТ

12.09 № 1 /2017/

с.м.т. Первомайське,

вул. Заводська 2, 57232

Вітовський район

Миколаївської області

випробувань та впровадження інгібітора солевідкладень

Ми, що підписалися нижче, представники:

Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, завідувач кафедри екології та природоохоронних технологій, кандидат біологічних наук, доцент Трохименко Ганна Григорівна; аспірант Сухарева Анастасія Сергіївна; аспірант Ахмедова В.Р., магістрант Виверець Анна Олександрівна.

Товариства з обмеженою відповідальністю «Юкрейніан Шугар Компані», головний інженер Віцинський Олександр Вікторович, інженер-хімік ХВО Руденко Катерина Петрівна.

Склали даний акт про те, що у період з 04.09. 2017 року по 09.09.2017 року на ТЕЦ підприємства ТОВ «Юкрейніан Шугар Компані» у процесі водопідготовки було випробувано інгібітор солевідкладень МДСН (метилendisульфонат натрію), для порівняння використовували композицію, що включала натрієві солі оксietiлидендифософoнoвoї та нiтрилoтpиметиленфoсфoнoвoї кислoт, кальциновану соду, гідролізований поліакриламід, сульфiт натрію.

Було проведено оцінку реагентів як інгібіторів солевідкладень. Випробування проводились за наступною схемою. У воду вносили задану дозу реагенту, воду нагрівали до температури 95 - 100°C, протягом 6-ти

годин, відстоювали 2 години та після охолодження перевіряли залишкову жорсткість. Отримані результати наведені у таблиці.

Таблиця. - Ефективність інгібіторів солевідкладень у воді, що подається у систему охолодження ($J = 13,4$ мг-екв/дм³, $C(Ca^{2+}) = 5,1$ мг-екв/дм³, $C(Mg^{2+}) = 7,6$ мг-екв/дм³, $L = 15$ мг-екв/дм³, $C(SO_4^{2-}) = 760$ мг/дм³, $C(Cl^-) = 332,8$ мг-екв/дм³, мінералізація = $2,5$ г/дм³, $C(Fe^{2+}) = 0,08$ мг/дм³, $KI = 85$ мг-екв/дм³)²

Доза реагенту, мг/дм ³		Ж _к , мг-екв/дм ³		ΔЖ, мг-екв/дм ³		СЕ, %	
I*	II	I	II	I	II	I	II
-	-	8,9	8,9	4,5	4,5	0,0	0,0
1	1	10,1	9,6	3,3	3,8	26,6	15,6
2	2	11,8	10,2	1,6	3,2	64,4	28,9
5	5	12,5	11,3	0,9	2,1	80,0	53,3
10	10	12,9	11,9	0,5	1,5	88,9	66,7
20	20	13,34	12,1	0,06	1,3	98,7	71,1

*I – МДСН (метилendisульфонат натрію);

II – контрольний розчин (композиція, що включає натрієві солі окситетрациклінової та нитротриметилфосфонові кислот, кальциновану соду, гідролізований поліакриламід, сульфат натрію).

Як видно з таблиці, реагент МДСН є ефективним інгібітором солевідкладень, який забезпечує стабілізаційний ефект (СЕ) у воді з карбонатним індексом ($KI = 85$ (мг-екв/дм³)² на рівні 27 – 99% при дозах від 1 до 20 мг/дм³.

Представники НУК

ім. адм. Макарова

Представники

ТОВ «Юкрейніан Шугар Компані»



Трохименко Г.Г.



Сухарева А.С.



Ахмедова В.Р.



Виверець А.О.



Віцинський О.В.

Руденко К.П.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

ТОВ «Юкрейніан Шугар компанії»

В.В. Палієнко



АКТ

10.10 № 2 / 2017р.

с. Первомайське,

Жовтневий район

Миколаївської області

випробувань та впровадження процесу реагентного пом'яшення води

Ми, що підписалися нижче, представники:

Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, завідувач кафедри екології та природоохоронних технологій, кандидат біологічних наук, доцент Трохименко Ганна Григорівна; аспірант Сухарева Анастасія Сергіївна; аспірант Ахмедова В.Р., магістрант Виверець Анна Олександрівна

Товариства з обмеженою відповідальністю «Юкрейніан Шугар Компані», головний інженер Віцинський Олександр Вікторович, інженер-хімік ХВО Руденко Катерина Петрівна.

Склали даний акт про те, що у період з 01.10. 2017 року по 10.10.2017 року на ТЕЦ підприємства ТОВ «Юкрейніан Шугар Компані» проведені досліді з визначення ефективності пом'якшення води реагентними методами. Перевірено ефективність використання вапна та гідроксоалюмінату натрію для пом'якшення води з високою жорсткістю. Дані реагенти впроваджені у процес водопідготовки. Отримані результати наведені у таблиці.

Таблиця – Результати пом'якшення води
(Ж = 12,5 мг-екв/дм³, [Ca²⁺] = 4,7 мг-екв/дм³, [Mg²⁺] = 7,8 мг-екв/дм³)
вапном та гідроксиалюмінатом натрію

Реагент	Доза, мг/дм ³	рН		Ж, мг-екв/ дм ³	С, мг-екв/дм ³		Z, %
		поч.	кінц.		Ca ²⁺	Mg ²⁺	
-	-	7,87	7,87	12,5	4,7	7,8	-
CaO	480	10,45	10,30	1,75	0,67	1,08	86,0
CaO	520	10,75	10,60	1,64	0,61	1,03	86,9
CaO	540	10,81	10,63	1,39	0,82	0,57	88,9
CaO	568	10,95	10,64	1,26	0,74	0,52	89,9
CaO	585	11,05	10,73	1,05	0,96	0,09	91,6
CaO; NaAl(OH) ₄	585; 20	10,99	10,65	0,92	0,73	0,19	92,6
CaO; NaAl(OH) ₄	585; 35	11,10	10,84	0,88	0,77	0,11	93,0

Як видно з таблиці, ефективність пом'якшення води залежала від витрат вапна. Застосування гідроксиалюмінату натрію дозволило знизити загальну жорсткість води до 0,88 – 0,92 мг-екв/дм³, повністю очистити воду від силікатів, що важливо для теплопостачання та енергетики, та забезпечити високий ступінь її пом'якшення. Дані реагенти доцільно використовувати для водопідготовки на підприємстві.

Представники НУК
ім. адм. Макарова



Трохименко Г.Г.



Сухарева А.С.



Ахмедова В.Р.



Виверець А.О.

Представники

ТОВ «Юкрейніан Шугар Компані»



Віцинський О.В.



Руденко К.П.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

ПП ПК «Золотий теленок»

«21» листопада 2017 року

АКТ

впровадження технології очищення води

з використанням ЕМ-препаратів



Ми, що підписалися нижче, представники:

Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, завідувач кафедри екології та природоохоронних технологій, кандидат біологічних наук, доцент Трохименко Ганна Григорівна, аспірант Ахмедова Вероніка Рамзанівна, аспірант Сухарева Анастасія Сергіївна;

ПП ПК «Золотий теленок» в особі Головного енергетика Негой Сергія Миколайовича

Склали даний акт про те, що у період з 01.09.2017 року по 01.11.2017 року були проведені попередні дослідження, а в подальшому буде використаний препарат-концентрат «Тамір» для очищення води у системі накопичувача після попереднього часткового жируловлювання перед скидом до системи міської каналізації для зниження показників забруднення води. За розробленим регламентом додавання препарату відбувається раз на тиждень у розведенні 1: 1500.

Дійсним актом підтверджую, що при використанні даного препарату у процесі попереднього очищення води отримані наступні результати (вересень 2017 р.), представлені у таблиці 1.

Таблиця 1- Показники якості води

№ з/п	Показник	Фактичний вміст	
		до додавання препарату	через 7 діб після додавання препарату
1.	Сухий залишок, мг/дм ³	3276	3245
2.	рН, од. рН	5,8	6,1
3.	Лужність, мг-екв/м ³	5,3	5,1
4.	СПАР	4,3	4,2
5.	Запах, бал.	5	2
6.	Нітрити, мг/дм ³	2,17	1,9
7.	Залізо загальне, мг/дм ³	2,42	0,9
8.	Хлориди, мг/дм ³	603,5	347,4
9.	Фосфати, мг/дм ³	87,6	12
10.	Завислі речовини, мг/дм ³	1400	850
11.	Жири	163	72
12.	ХСК	1269	1302

Дані результати свідчать, що препарат «Гамір» ефективно діє на стічні води м'ясопереробного виробництва та забезпечує зниження показників забруднення у стічних водах, що дозволяє знизити щомісячну плату за водовідведення з перевищенням ГДК забруднюючих речовин від 40% до 60% в залежності від обсягу скиду та якості води після проходження технологічного процесу.

Представники НУК

Представники

ім. адм. Макарова

ПП ПК «Золотой теленок»





Трохименко Г.Г.

Сухарева А.С.

Ахмедова В.Р.



Негой С.М.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник Державної екологічної
інспекції у Миколаївській області

Бабенко В. А.

2016 р.

АКТ

**про впровадження результатів дисертаційної роботи
Трохименко Ганни Григорівни**

у виробничий процес

У процесі виконання дисертаційного дослідження Трохименко Ганною Григорівною для розробки заходів захисту природних водойм від антропогенного впливу було розроблено методику оцінки впливу берегових джерел скиду стічних вод на водний об'єкт. Розроблена методика враховує характеристики і умови скиду стічних вод, ступінь їх очищення, моніторинг та навантаження на водний об'єкт.

Матеріали дисертаційного дослідження Трохименко Ганни Григорівни було використано відділом екологічного контролю атмосферного повітря, водних і земельних ресурсів, за поводженням з відходами та небезпечними хімічними речовинами для визначення, оцінки та пріоритизації найбільш значимих джерел забруднення на основі їх характеристики та впливу на навколишнє середовище.

Запропонована методика дозволила здійснити оцінку ступеня впливу берегових антропогенних джерел забруднення на формування якості річкових вод та була використана при розробці пропозицій та заходів, щодо зниження рівня впливу джерел забруднення на водні об'єкти Миколаївської області.

Заступник начальника
Державної екологічної інспекції у
Миколаївській області

І.К. Заворотня

Начальник відділу екологічного
контролю атмосферного повітря,
водних і земельних ресурсів, за
поводженням з відходами та
небезпечними хімічними
речовинами

А.М. Шкапенко

Міністерство освіти і науки України

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. ректора НУК ім. адм. Макарова,
професор

Блінцов В.С.

2018 року



АКТ

впровадження результатів дисертаційного дослідження
Трохименко Ганни Григорівни
«Комплексні маловідходні технології захисту від забруднення
гідроекосистем (на прикладі Миколаївської області)»
у навчальний процес факультету екологічної та техногенної безпеки
НУК імені адмірала Макарова
від 30 січня 2018 року

Комісія методичної ради факультету екологічної та техногенної безпеки у складі: Літвака С.М. - декана факультету, кандидата технічних наук, професора НУК – голови комісії; Ремешевської І.В. – завідувача кафедри екологічної хімії, кандидата технічних наук, доцента – члена комісії; Маркіної Л.М. – завідувача кафедри техногенної та цивільної безпеки, кандидата технічних наук, доцента – члена комісії – розглянули наступні матеріали щодо впровадження результатів дисертаційної роботи Трохименко Ганни Григорівни у навчальний процес Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова:

1. Дисертаційну роботу «Комплексні маловідходні технології захисту від забруднення гідроекосистем (на прикладі Миколаївської області)».
2. Робочі програми курсу дисциплін: «Екологічна біотехнологія», яка викладається на денному та заочному відділеннях програми підготовки бакалаврів зі спеціальності 183. Технології захисту навколишнього середовища, «Сучасні методи екологічних досліджень», яка викладається на денному та заочному відділеннях програми підготовки магістрів зі спеціальності 101. Екологія, «Перспективні методи очищення води», яка викладається для

підготовки аспірантів PhD програми підготовки доктора філософії зі спеціальності 183. Технології захисту навколишнього середовища.

3. Навчально-методичні комплекси для вивчення перелічених дисциплін.

За результатами проведеної роботи комісією встановлено:

1. Теоретичні, науково-методичні та практичні результати дисертаційного дослідження Трохименко Ганни Григорівни на тему: «Комплексні маловідходні технології захисту від забруднення гідроекосистем (на прикладі Миколаївської області)» використано при підготовці навчально-методичних матеріалів, зокрема, робочих програм з курсів «Екологічна біотехнологія», «Сучасні методи екологічних досліджень» та «Перспективні методи очищення води».
2. Методичні підходи до оцінки рівня антропогенного навантаження використані у практичних заняттях з курсу «Сучасні методи екологічних досліджень», а результати дослідження ЕМ-препаратів – у лабораторних роботах у курсі «Екологічна біотехнологія». Комплексні маловідходні технології очищення води покладені в основу ряду лекційних та практичних занять з курсу «Перспективні методи очищення води».
3. Застосування у навчальному процесі результатів дисертаційної роботи Трохименко Ганни Григорівни дало змогу підвищити рівень знань студентів та аспірантів вказаних спеціальностей, поглибити теоретико-методологічні основи даних дисциплін, адаптувати їх до умов та вимог сьогодення, а також підвищити якість підготовки фахівців з екологічних спеціальностей.

Декан факультету
екологічної та техногенної безпеки,
кандидат технічних наук, професор НУК

 С.М. Літвак

Завідуючий кафедри
екологічної хімії,
кандидат технічних наук, доцент

 І.В. Ремешевська

Завідувач кафедри
техногенної та цивільної безпеки,
кандидат технічних наук, доцент

 Л.М. Маркіна